CARBOXYLÜBERTRAGUNG AN SALZEN AROMATISCHER CARBONSÄUREN DURCH ALKALIMETALLE

---

von

Claus Burkhardt

aus Stuttgart

1966

1966 № 53

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535727_0037

C A R B O X Y L Ü B E R T R A G U N G A N
S A L Z E N A R O M A T I S C H E R C A R B O N S Ä U R E N
D U R C H A L K A L I M E T A L L E

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Friedrich-Alexander-Universität

Erlangen - Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

C l a u s B u r k h a r d t

aus Stuttgart

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität
Erlangen - Nürnberg

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Februar 1966
Dekan: Universitätsprofessor Dr. E. Wirth
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H.J. Bestmann

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1963 bis Mai 1965 im Institut I für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Prof. Dr. Gerhard Hesse,
danke ich herzlich für die Überlassung des Themas, für seine freundliche Unterstützung und wertvollen Ratschläge, die er zu dieser Arbeit gegeben hat.

Der Stiftung Volkswagenwerk bin ich für die Gewährung eines Promotions-Stipendiums zu besonderem Dank verpflichtet.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
Einleitung		1
Theoretischer Teil		3
I.	Decarboxylierungsmechanismen	3
II.	Zum Mechanismus der Henkel-Reaktion	4
III.	Therm. Verhalten der verwendeten Ausgangsstoffe	1o
IV.	Umsetzungen von Kaliumbenzoat mit met. Kalium	12
	1) Reaktion bei 25o°C	12
	2) Tieftemperaturversuche	14
	3) Reaktion von Cäsiumbenzoat mit met. Cäsium	16
V.	Eigenschaften und Reaktivität der primären Umsetzungsprodukte	17
VI.	Umsetzungen von Alkalimetallbenzoaten mit met. Lithium bzw. Lithiumhydrid	24
	1) Reaktion von Lithiumbenzoat und Lithium	24
	2) Reaktion von Lithium und Kaliumbenzoat bzw. Lithiumhydrid und Kaliumbenzoat	25
VII.	Umsetzungen von met. Kalium mit den drei isomeren Dikaliumbenzoldicarboxylaten	26
VIII.	Über den Reaktionsmechanismus	3o
	1) Primärreaktion	31
	2) Übertragung von Carboxylgruppen	37
IX.	Zusammenfassung	43
X.	Übersicht über die durchgeführten Versuche	44

Seite

Experimenteller Teil 47

I. Darstellung und Beschaffenheit der verwendeten Ausgangsstoffe 47

II. Versuchsbeschreibung, Allgemeines 48

III. Identifikation; chromatographische Methoden 5o
1) Papierchromatographie 5o
2) Dünnschichtchromatographie 51
3) Gaschromatographie 53

IV. Reinigung der Lösungsmittel 56

V. Herstellung von Vergleichssubstanzen 56

VI. Umsetzungen von Kaliumbenzoat mit met.Kalium 58
1) Reaktion bei 25o°C 58
2) Umsetzungen bei 75°C 72

VII. Umsetzungen von Cäsiumbenzoat mit met.Cäsium 77

VIII. Eigenschaften und Reaktivität der primären Umsetzungsprodukte 81

IX. Umsetzungen von Alkalimetallbenzoaten mit met. Lithium bzw. Lithiumhydrid 89
1) Reaktion von Lithiumbenzoat mit met.Lithium 89
2) Umsetzung von Kaliumbenzoat mit met. Lithium 94
3) Umsetzung von Kaliumbenzoat mit Lithiumhydrid 97

X. Umsetzungen der Dikaliumsalze der drei Benzoldicarbonsäuren mit met. Kalium 99
1) Dikaliumterephthalat 99
2) Dikalium-o-phthalat 1o1
3) Dikaliumisophthalat 1o7

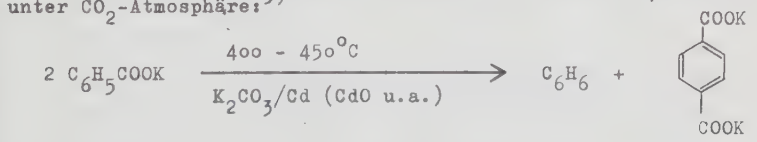
XI. Literaturverzeichnis 115

E i n l e i t u n g

V. v. Richter berichtet 1873 über die erste direkte Carboxylierung in der aromatischen Reihe;[1] er erhält durch trockenes Erhitzen von Kaliumbenzoat mit überschüssigem Natriumformiat im offenen Gefäß bis zur "stürmischen" Wasserstoffentwicklung Terephthalsäure und Isophthalsäure in 1o - 15 %iger Ausbeute. Wislicenus und Conrad[2] erkennen, daß bei dieser Reaktion die Gegenwart von Formiat zur Bildung der beiden Benzoldicarbonsäuren nicht notwendig ist; die beiden Autoren erhitzen Natriumbenzoat auf offener Flamme bis zur Verkohlung und erhalten ebenfalls Terephthalsäure und Isophthalsäure.

Bei der systematischen Untersuchung der Reaktion im geschlossenen Gefäß unter Normaldruck bzw. im Autoklaven bei Temperaturen zwischen 450° und 550°C isolieren Schrader und Wolter[3] Terephthalsäure und Isophthalsäure, wechselnde Mengen Benzol, Diphenyl, Kohlendioxid sowie brennbare Gase.

Auf diese Beobachtungen geht das von der Fa. Henkel & Cie etwa 1956 entwickelte Verfahren zur Herstellung aromatischer Polycarbonsäuren[4] zurück. Dabei erhält man z.B. Terephthalsäure in nahezu theoretischer Ausbeute durch trockenes Erhitzen von Kaliumbenzoat im Autoklaven in Gegenwart bestimmter Katalysatoren unter CO_2-Atmosphäre:[5]



Durch Variierung der Ausgangsstoffe, des Katalysatormaterials und der Reaktionsbedingungen hat dieses Verfahren zahlreiche Abwandlungen erfahren. Insbesondere konnte es auf die Herstellung aliphatischer[6], cycloaliphatischer und heterocyclischer[7] Carbonsäuren übertragen werden. Ebenso gelingt nach diesem Verfahren

auch die mehrfache direkte Carboxylierung von aromatischen und heterocyclisch-aromatischen Kohlenwasserstoffen.[8]

Während beim Henkelverfahren Carboxylgruppenübertragungen bei Temperaturen unterhalb von 300°C nicht stattfinden und erst zwischen 400°C und 440°C ihr Optimum erreichen, berichtet W. D. Gradel[9] über eine derartige Reaktion unter wesentlich milderen Bedingungen. Er erhält Benzolpolycarbonsäuren durch trockenes Erhitzen von Natriumbenzoat mit Natriumhydrid bzw. met. Natrium auf 200° - 250°C unter Stickstoff bei Normaldruck. Ein Teil der eingesetzten Carboxylgruppen wird nicht übertragen, sondern irreversibel abgespalten und erscheint in Form von Kohlensäure, Ameisensäure und Oxalsaure.

Auch die Henkel-Reaktion wurde unter reduzierenden Bedingungen durchgeführt, z.B. in Gegenwart von Natrium- bzw. Kaliumhydrid zur Entfernung oxidierender Verunreinigungen im Ausgangsprodukt;[7] die katalytische Wirksamkeit des Hydrids wurde dabei anscheinend nicht erkannt. Sherwood[10] findet sogar, daß reduzierende Agentien (Na_2SO_3, H_2 u.a.) für die Übertragung von Carboxylgruppen beim Henkel-Prozeß nachteilig sind.

Über die Fortführung der Gradelschen Versuche, ihre Übertragung auf andere Alkalimetalle, insbesondere Kalium, und deren benzoesauren Salze sowie auf die neutralen Kaliumsalze der drei isomeren Benzoldicarbonsäuren berichtet die vorliegende Arbeit.

Theoretischer Teil

I. Decarboxylierungsmechanismen; Allgemeines.

Die meisten der bisher untersuchten Decarboxylierungsreaktionen verlaufen nach einem der folgenden heterolytischen bzw. radikalischen Mechanismen:

1) Heterolyse.

Die Heterolyse von Carbonsäuren bzw. Carbonsäuresalzen, die thermisch oder unter dem Einfluß von sauren oder auch basischen Katalysatoren erfolgt, stellt nach Hughes und Ingold[11] sowie nach Schenkel und Schenkel-Rudin[12] und vielen anderen Autoren[13] eine elektrophile Substitution dar, die sowohl nach S_E1 wie S_E2 verlaufen kann.

S_E1 Ist die Elektronendichte an dem der Carboxylgruppe benachbarten C-Atom gering, so erfolgt monomolekularer Zerfall nach S_E1:

$$RCOOH \rightleftharpoons RCOO^{\ominus} + H^{\oplus}; \qquad RCOO^{\ominus} \longrightarrow R^{\ominus} + CO_2;$$

$$R^{\ominus} + H^{\oplus} \longrightarrow R\text{-}H;$$

Die Zerfallsgeschwindigkeit des Anions $RCOO^{\ominus}$ bestimmt die Gesamtgeschwindigkeit der Decarboxylierung. Beispiel: Trichloressigsäure.[14]

S_E2 Besitzt das α-ständige C-Atom eine besonders hohe Elektronendichte, so verläuft die Reaktion bimolekular:

$$\underset{(M)}{H^{\oplus}} + RCOOH \rightleftharpoons \underset{(M)}{H^{\oplus}\cdots R\cdots COOH} \longrightarrow H\text{-}R + CO_2 + \underset{(M^{\oplus})}{H^{\oplus}};$$

(M = einwertiges Metallatom).

S_E2-Mechanismen beobachtet man im allgemeinen an ungesättigten C-Atomen. Beispiel: Anthracencarbonsäure-9.[12]

2) Homolyse.

Die bei homolytischen Decarboxylierungen entstehenden radikalischen Bruchstücke sind durch große Reaktivität ausgezeichnet; häufig erschweren Folgereaktionen in Form von Radikalkettenprozessen eine klare Übersicht.

Als Beispiel sei die Fettsäure-Elektrolyse nach Kolbe[15] formuliert:

Je nach Wahl der Reaktionsbedingungen kann das gebildete Alkylradikal aber auch in anderer Weise weiterreagieren, z.B. unter Bildung von Alkohol nach Hofer-Moest,[16] Äthern nach Waters[17] oder auch Fettsäureestern.[18]

Ebenfalls nach radikalischen Mechanismen verlaufen z.B. der Silbersalzabbau nach Hunsdiecker-Borodin[19] und die oxidative Decarboxylierung mit Pb(IV)acetat [20] sowie der Zerfall von Benzoylperoxyd.[2

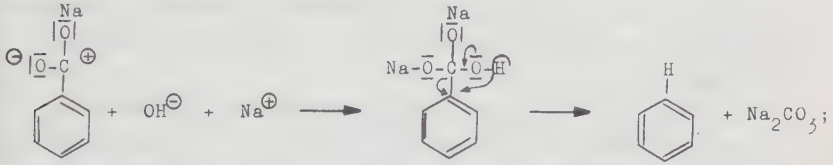
Die Mechanismen dieser Reaktionen, die größtenteils in homogener Lösung durchgeführt wurden, sind experimentell gesichert. Im Gegensatz dazu herrscht über die Decarboxylierungen in vollständig heter gener Phase, wie z.B. beim Henkelprozeß und ähnlichen Reaktionen in festem Zustand, noch wenig Klarheit.

II. Zum Mechanismus der Henkel-Reaktion.

1) Allgemeine Reaktionsmerkmale:

Der Henkelprozeß stellt eine heterogen verlaufende Decarboxylierungsreaktion dar, bei welcher der Carboxylatrest entweder in gebundener Form (ionisch oder radikalisch) oder auch als freies CO_2 über die Gasphase inter- oder intramolekular übertragen wird. (vgl. Seite 1). Übereinstimmend mit den Angaben von Schrader und Wolter[3] erhöhen Zusätze protonenaktiver Stoffe wie Wasser, Säuren, Alkalien

Alkohole usw. die Benzolbildung, die Decarboxylierung wird zur Hauptreaktion. Diese Verhaltensweise benutzte Mitscherlich[21] bereits 1834 zur Benzoldarstellung aus Benzoaten durch Erhitzen mit Alkalimetallhydroxyden. In der modernen Deutung dieser Reaktion[22] greift das Hydroxylanion nucleophil am Carboxylkohlenstoff des Benzoats an und bewirkt die Abspaltung des Phenylrests als Anion. Durch Vereinigung des Carbanions mit dem Proton entsteht Benzol und Carbonat:



Nebengruppenmetalle, insbesondere Cadmium und Zink, bzw. deren Salze (Halogenide, Formiate, Oxalate u.a.) katalysieren in spezifischer Weise die Übertragung von Carboxylgruppen.[4] (Die katalytische Wirksamkeit von Cadmium bei Decarboxylierungsreaktionen ist schon lange bekannt[23]).

Zur Erzielung guter Ausbeuten ist es notwendig, unter Druck in CO_2-Atmosphäre zu arbeiten und dem Reaktionsgemisch säurebindende Mittel zuzusetzen, vorzugsweise die Carbonate, Bicarbonate, Formiate oder Oxalate der Alkalimetalle, insbesondere des Kaliums.[5)23] Die Gegenwart von Sauerstoff beeinträchtigt die Carboxylübertragung.[4]

Große Bedeutung kommt dem Kation im organischen Salz zu; davon abhängig sind die optimale Arbeitstemperatur (Zersetzungspunkt!), Art der Reaktionsprodukte und Ausbeuten. Im allgemeinen liefern die Natrium- und Kaliumverbindungen die besten Ergebnisse; auch Rubidium-, Cäsium- und Thalliumsalze wurden mit Erfolg eingesetzt.[7] Die Reaktionsfähigkeit steigt in der genannten Reihenfolge (zunehmender Ionenradius der Metalle). In der gleichen Richtung nimmt die chelatbildende Fähigkeit der Kationen ab.[24]

Bei den Lithium- und Erdalkalimetallsalzen erhält man meist schlechtere Ausbeuten an Benzolpolycarbonsäuren; Nebenreaktionen wie z.B. die Bildung von Benzophenon treten in den Vordergrund.[25] Setzt

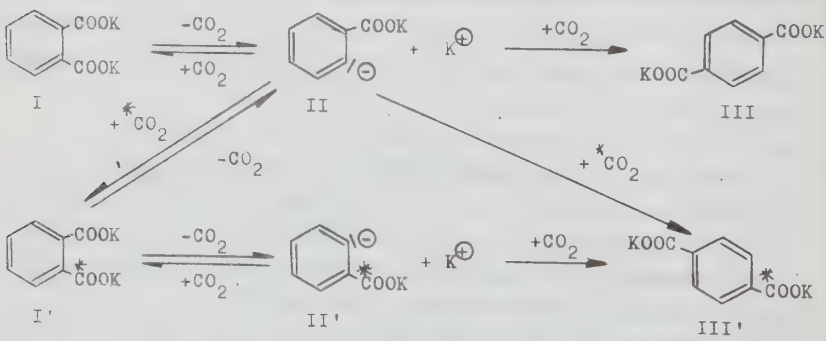
man Benzoatgemische verschiedener Metalle um, so erhält man in vielen Fällen ganz andere Polycarbonsäuren als bei der Verwendung der einheitlichen Komponenten.[5)]

2) Untersuchungen des Reaktionsmechanismus.

Auf Grund der Carboxylgruppenbilanz bei der Darstellung von Terephthalsäure aus Kaliumbenzoat und Kaliumcarbonat unter CO_2-Druck nehmen B. Blaser und Mitarbeiter[5)] an, daß Kohlendioxid aus der Gasphase bzw. aus dem als säurebindendes Mittel anwesenden Carbonat unter Bildung neuer Carboxylatgruppen in den aromatischen Ring eintritt.

Riedel und Kienitz[26)] weisen bei Isomerisierungsversuchen an Dikalium-o-phthalat bzw. Dikaliumisophthalat in $^{14}CO_2$-Atmosphäre nach, daß die gebildete Terephthalsäure bis zu 55 % markiert ist. Da Dikaliumterephthalat im Blindversuch unter den gleichen Bedingungen keine Aktivität besitzt (sich thermisch also völlig stabil verhält), postulieren diese Autoren ebenfalls einen extramolekularen Carboxylgruppenaustausch über freies Kohlendioxid.

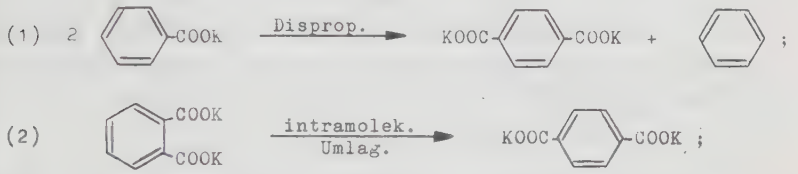
Ratuský und Sorm[27)] kommen bei der Reaktion von Phthalsäureanhydrid mit $K_2{}^{14}CO_3$ zum gleichen Ergebnis; sie nehmen an, daß nur e i n e Carboxylgruppe (als aktivierter Komplex oder als freies CO_2) am Austausch mit dem markierten Carbonat teilnimmt:



Der Übergang von I nach II erfolgt nach dem Schema einer S_E1-Decarboxylierung; die Übergänge von II nach III, II nach III' bzw. II' nach III' stellen die Umkehrung einer S_E1-Decarboxylierung dar

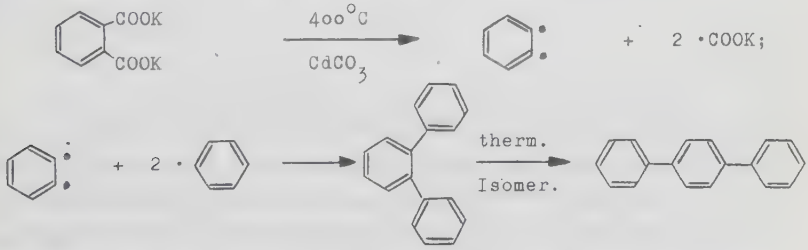
und entsprechen formal der Carboxylierung einer metallorganischen Verbindung.

Im Gegensatz zu diesem "Eliminierungs-Substitutionsmechanismus" stehen die Befunde von Ogata und Mit.[28] bei analogen Versuchen mit $Cd^{14}CO_3$ in $^{14}CO_2$-Atmosphäre. Auf Grund kinetischer Messungen fordern die Autoren für den Übergang (1) einen Disproportionierungsmechanismus und für den Übergang (2) eine intramolekulare Umlagerung ohne Bildung von freiem Kohlendioxid:



Michhailov und Ivanov[29] kommen bei ähnlichen Versuchen zum gleichen Ergebnis.

Zu einer dritten Deutung gelangen Nelles und Streicher,[30] die bei Normaldruck unter Stickstoff in einem kontinuierlich arbeitenden Stahlbandofen Dikalium-o-phthalat bei 400°C in Gegenwart von $CdCO_3$ zu Dikaliumterephthalat isomerisieren (Ausbeute: 60%). Nach einem radikalischen Disproportionierungsmechanismus sollen dabei außerdem auch Benzoesäure (4 %), Benzol (2 %), Trimesinsäure (1 %), Diphenyl, p-Terphenyl und andere höherkondensierte Verbindungen entstehen; z.B. p-Terphenyl nach:



Das radikalische Carboxylatbruchstück kann auch Zerfallsreaktionen eingehen; als Folgeprodukte werden isoliert: CO_2 (6 %) und K_2CO_3 (6 %). Außerdem entstehen bei dieser Reaktion auch 8 Prozent Kohlenstoff.

Lindsey und Mit.[31] verweisen auf gewisse Analogien der Carboxylgruppenwanderung bei der Henkel-Reaktion und der Kolbe-Schmitt-Reaktion.[32] So entsteht bei der Umlagerung von Dikaliumsalicylat in Dikalium-p-hydroxybenzoat in Gegenwart von $K_2{}^{14}CO_3$ bei 200°C auch ^{14}C-markierte p-Hydroxybenzoesäure. In weitgehender Übereinstimmung mit E. Müller[32] formulieren diese Autoren ein Carboxylat-Kation ($\oplus$ COOK), das in Form eines π-Komplexes an den aromatischen Kern gebunden sein kann und inter- oder auch intramolekular nach Art einer S_E-Reaktion Carboxylgruppen überträgt. Da die Reaktion im Vakuum zum gleichen Ergebnis führt, wird ein "Decarboxylierungs-Carboxylierungsmechanismus" über freies CO_2 ausgeschlossen. Auch ein radikalischer Reaktionsablauf gilt als unwahrscheinlich.

Terashi und Mit.[33] erhitzen Dikalium-o-phthalat unter CO_2-Atmosphäre in Gegenwart eines CdO/KJ-Katalysators (unter sonst gleichen Bedingungen) auf verschiedene Temperaturen. Nach 30 Minuten bei 340°C erhalten sie: 15,5 % Terephthalsäure, 51,6 % Benzoesäure, 15,9 % o-Phthalsäure und 10,7 % Benzoltricarbonsäuren. Nach 30 Min. bei 420°C sind entstanden: 75 % Terephthalsäure, jedoch keine Benzoesäure und keine Benzoltricarbonsäuren.
Auch hier wird ein ionischer Mechanismus über freies CO_2 diskutiert (vgl. Seite 6). Allerdings messen diese Autoren der Lage des Schmelzpunkts der verschiedenen Carbonsäuresalze entscheidende Bedeutung bei: Aus der Carboxylatschmelze scheiden sich diejenigen Salze, deren Schmelzpunkt nicht überschritten wird, in fester, nichtdissoziierter Form ab. Sie sind damit aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt und reichern sich im Verlauf der Umsetzung ständig an.

3) Carboxylübertragung unter den Gradel'schen Bedingungen.[9]

Wie bereits erwähnt, erfolgen Carboxylgruppenübertragungen in Gegenwart von Natriumhydrid oder met. Natrium bereits unter wesentlich milderen Bedingungen als bei der Henkel-Reaktion. In dem gewählten Temperaturbereich von 150° bis 250°C ist Natriumbenzoat thermisch vollkommen stabil.
Die Gegenüberstellung in der folgenden Tabelle veranschaulicht die Verwandtschaft, aber auch die Unterschiede zwischen beiden Methoden:

	Na-benzoat	Katalysator	Zeit h	Temp. °C	Druck Atm.	Benzol	Benzoesäure	B.dicarbonsren.	B.tricarbonsren.
G.	16 g	NaH	24	250	1 (N_2)	51 %	24 %	7,8 % (1,2-,1,4)	3,6 % (1,2,4-)
G.	16 g	Na	4	250	1 (N_2)	33 %	15 %	8,1 % (1,2-,1,4-)	1,3 % (1,2,4-)
H.	72 g	Al_4C_3/ CdF_2	20	420	1300 (CO_2)	n.b.	40 %	44 % (1,2-,1,4-)	wenig (1,3,5-

In der Tabelle bedeuten: G. - Reaktion nach Gradel;[9] H. - Henkel-Reaktion;[5] n.b. - nicht bestimmt; Zahlenangaben in Klammer: Substitutionstyp.

Das gebildete Benzol destilliert bei den Gradelschen Versuchen schon während der Umsetzung aus dem Reaktionsgemisch ab. Versuche, in Analogie zur Henkel-Reaktion durch Formiatzusätze eine höhere Ausbeute an Benzolpolycarbonsauren zu erzielen, bleiben erfolglos; das isolierte Säuregemisch besitzt unabhängig davon stets die gleiche Zusammensetzung. Lediglich die Anteile der Kohlensäure und Oxalsäure liegen entsprechend höher.

Henkel-Katalysatoren haben bei den Gradelschen Versuchen keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Ausbeute an Benzolpolycarbonsäuren. Meta-Substitution, die beim Henkel-Verfahren durch geeignete Wahl der Bedingungen als Hauptreaktion auftritt, beobachtet man hier nur in untergeordnetem Maß.

Prinzipiell neuartig ist jedoch bei den Versuchen mit Natriumhydrid bzw. met. Natrium das Auftreten teilhydrierter Säuren im Reaktionsprodukt; identifiziert werden konnten 2,5-Dihydro- und 3,4,5,6-Tetrahydroterephthalsäure. Wie auch eigene Untersuchungen bestätigen, kann man die Bildung dieser Säuren aus den entsprechenden aromatischen Verbindungen durch Hydrierung mit nascierendem Wasserstoff bei der Hydrolyse ausschließen. Wahrscheinlicher erscheint die Addition von Alkalimetall bzw. Alkalihydrid an den aromatischen Kern und der Austausch des Metalls gegen Wasserstoff während der Zersetzung (s. später). Auf Grund dieser unterschiedlichen Reaktionsmerkmale erscheint die Abgrenzung gegen das Henkel-Verfahren angebracht.

Teilhydrierte Benzolcarbonsäuren werden sowohl bei den Versuchen mit NaH als auch mit met. Natrium gebildet. Das verwendete Natriumhydrid enthält ca. 8 % Natrium. da jedoch der thermische Zerfall in die Elemente (im Vakuum) schon bei etwa 300°C merklich wird,[34] ist nicht auszuschließen, daß sich der Metallgehalt im Hydrid während der Reaktion erhöht. Bei den Versuchen mit Natriummetall kann es aber auch zur Abspaltung von Natriumhydrid aus Alkalimetall-Aromatenkomplexen kommen. Es ist deshalb schwer zu entscheiden, welche Bedeutung diesen Reaktionspartnern im einzelnen zukommt. Im Zusammenhang mit der Erörterung des Reaktionsmechanismus wird darauf noch näher eingegangen.

III. Thermisches Verhalten der verwendeten Ausgangsstoffe.

Über die thermische Stabilität der verwendeten organischen Salze findet man in der Literatur nur teilweise genaue Angaben. Die Zersetzungspunkte dürften in allen Fällen über 550°C liegen (Ausnahme: K-Nicotinat). In der folgenden Tabelle sind diese Werte zusammengestellt; bei den angegebenen Zersetzungspunkten erfolgt z.T. schon rascher thermischer Zerfall.

Organisches Salz	Schmelzpunkt	Zers.-Punkt
Lithiumbenzoat[35]	—	500°C
Natriumbenzoat[9]	400° - 405°C	400°C
Kaliumbenzoat[33]	360°C	380° - 390°C
Calciumbenzoat[35]	—	500°C
Dikalium-o-phthalat[33]	340° - 360°C	360° - 380°C
Dikaliumisophthalat[36]	—	380°C
Dikaliumterephthalat	420°C	450°C
Kaliumnicotinat[37]	—	250°C

(In Blindversuchen wurden die Ausgangsstoffe in den bei 250°C durchgeführten Umsetzungen für sich alleine längere Zeit unter Stickstoff

auf etwa 270°C erhitzt; dabei wurden in keinem Fall Zersetzungserscheinungen beobachtet).

Wie schon bei ähnlichen Reaktionen festgestellt wurde, z.B. beim Henkel-Verfahren[7] (vgl.S. 5) oder der Kolbe-Schmitt-Reaktion,[31] lassen sich auch bei den zu besprechenden Umsetzungen Einflüsse der verschiedenen Kationen in den organischen Salzen voraussehen. Die Ionenradien steigen in der Gruppe der Alkalimetalle vom Li^+ zum Cs^+ stark an (s.unten); aus der obenstehenden Tabelle ist zu entnehmen, daß die thermische Stabilität der Alkalibenzoate in der gleichen Reihenfolge abnimmt. Ebenso wird auch die chelatbildende Wirkung der Kationen mit steigendem Ionenradius verringert.[24] Bei energetischen Untersuchungen dieser Salze mit Hilfe der IR-Absorption finden Stimson[37] sowie Green und Mit.[38] ebenfalls eine Beeinflussung durch das Kation.
Entscheidenden Einfluß auf das Reaktionsgeschehen nimmt auch das als Reaktionspartner zugesetzte Alkalimetall. In der folgenden Tabelle sind als wichtigste Größen die Schmelzpunkte, Ionenradien und Elektronegativitäten der einzelnen Metalle zusammengestellt:

	Schmelzpunkt	Ionenradius	Elektronegativität
Lithium	179,0°C	0,78 Å	1,0
Natrium	97,8 "	0,98 "	0,9
Kalium	63,5 "	1,33 "	0,8
Rubidium	39,0 "	1,49 "	0,8
Cäsium	28,5 "	1,65 "	0,7

Erläuterungen zur Tabelle: Die Ionenradien stellen empirische Werte nach Goldschmitt[39] dar; die Angaben der Elektronegativitäten beziehen sich auf die Pauling'sche Definition.[40] Zum Vergleich sind auch Natrium und Rubidium aufgeführt, die bei den Versuchen nicht verwendet wurden.

Die niedrigste Arbeitstemperatur bei den durchgeführten Versuchen ist durch den Schmelzpunkt des Metalls gegeben; um eine rasche und gleichmäßige Durchmischung des Reaktionsprodukts zu erreichen, arbeitet man zweckmäßig 5 - 10°C über dem Festpunkt.
Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden in der Regel als met. Kompo-

nente und Kation im organischen Salz die gleichen Metalle verwendet. Bei den Li-Versuchen erscheint es jedoch aufschlußreich, auch verschiedene Partner einzusetzen (s.später).

IV. Umsetzungen von Kaliumbenzoat mit met. Kalium.

Die Versuche werden bei 75° bzw. 250°C unter trockenem Stickstoff durchgeführt. Kurz nachdem beim Aufheizen der Schmelzpunkt des Kaliums überschritten ist, farbt sich das Reaktionsgemisch violettschwarz; das Metall ist visuell bald nicht mehr wahrnehmbar.
Bei den Hochtemperatur-Versuchen setzt bei etwa 210°C die Benzolbildung ein; bei der Hydrolyse des Reaktionsprodukts aus diesen Umsetzungen entsteht kein Benzol mehr. In den Versuchen bei Temperaturen unter 100°C wird während der Umsetzung kein Benzol in Freiheit gesetzt; im Hydrolyseprodukt lassen sich jedoch gaschromatographisch kleine Benzolmengen nachweisen.
(Eine Zusammenstellung sämtlicher durchgeführter Versuche enthält die Übersichtstabelle auf Seite 46).

1) Reaktion bei 250°C.

Die Übertragung von Carboxylgruppen ist temperaturabhängig; die besten Ergebnisse liefern die Hochtemperatur-Versuche. In Versuch Nr. 1 beträgt der Anteil der Benzolpolycarbonsäuren am Reaktionsprodukt ca. 22 Prozent (bezogen auf die umgesetzte Benzoesäuremenge); etwa 15 Prozent der eingesetzten Benzoesäure werden nicht umgesetzt.
Von den Benzoldicarbonsäuren ist Terephthalsäure mit ca. 6 Mol% (bezogen auf den Gesamtumsatz) das Hauptprodukt; o-Phthalsäure und Isophthalsäure lassen sich dünnschichtchromatographisch nachweisen. Daneben treten auch teilhydrierte Benzoldicarbonsäuren auf. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie und der Dünnschichtchromatographie können 2,5-Dihydro- und 3,4,5,6-Tetrahydroterephthalsäure wahrscheinlich gemacht werden.

Trimellithsäure ist die häufigste der drei isomeren Benzoltricarbonsäuren, deren Anteil am Gesamtumsatz etwa 7 Mol% beträgt; Hemimellithsäure und Trimesinsäure treten dagegen mengenmäßig stark zurück. Für die Gegenwart teilhydrierter Benzoltricarbonsäuren gibt es ebenfalls Hinweise (Permanganatprobe, DC). Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie lassen sich auch alle drei Benzoltetracarbonsäuren nachweisen. Benzolpentacarbonsaure und Mellithsäure sind nicht vorhanden.

Außer Benzolpolycarbonsäuren entstehen auch Diphenylcarbonsäuren. In Versuch Nr.1 werden isoliert: 2,7 Mol% 3,4,5,6-Tetrahydrodiphenylcarbonsäure-4 und ca. 15 Mol% Diphenyldicarbonsäure-4,4'. Außerdem sind wahrscheinlich auch Diphenylcarbonsäure-4 sowie teilhydrierte Diphenyldicarbonsäuren-4,4' unbekannter Konstitution vorhanden. Der Anteil der teilhydrierten Säuren beträgt in den untersuchten Fällen etwa 10 %. Eine zuverlässige Unterscheidung zwischen aromatischen und teilhydrierten Carbonsäuren erlaubt die Oxidationsreaktion mit wäßriger sodaalkalischer Permanganatlösung bei RT: während aromatische Säuren unverändert bleiben, werden die teilhydrierten Verbindungen oxidativ entfernt. Wie die aromatischen Säuren werden in der Regel auch die vollständig hydrierten Komponenten durch das Reagens nicht angegriffen.

Etwa 6 Mol% der eingesetzten Carboxylgruppen erscheinen in Form von Kohlensäure, Ameisensäure und Oxalsäure; die Bildung dieser Verbindungen wird den auf S.5 und 38 erörterten Nebenreaktionen zugeschrieben. Freies CO_2 tritt während der Umsetzung nicht in Erscheinung.

Der Neutralstoffanteil beträgt insgesamt 51,5 Mol%. Auf Diphenyl entfallen 4,3 Mol%; ein Teil davon sublimiert bereits während der Umsetzung - sobald die Benzolbildung (13,7 Mol%) in Gang gekommen ist - an die kälteren Teile der Apparatur. In einer schwerflüchtigen Fraktion (1,2 g) lassen sich mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie neben zahlreichen unbekannten Verbindungen (wahrscheinlich teilhydrierten Terphenylen) o- und p-Terphenyl nachweisen. Ein großer Teil der gebildeten Phenylreste reagiert hier also unter Bildung von Polyphenylen weiter. Die in Freiheit gesetzte Benzolmenge kann deshalb nicht als Maß für die Carboxylgruppenübertragung dienen.

2) Tieftemperatur-Versuche.

Die Versuche Nr. 2,3 und 4 werden bei 75°C durchgeführt (s. untenstehende Tabelle). Sie sollten klären, ob und in welchem Umfang die Übertragung von Carboxylgruppen auch bei wesentlich niedrigeren Temperaturen als 250°C erfolgen kann. Außerdem wird dabei versucht, durch Abbruch der Umsetzung nach relativ kurzer Zeit und Hydrolyse des Reaktionsprodukts einen Einblick in die ersten Reaktionsschritte zu gewinnen.

Die Aufnahme des Alkalimetalls durch das organische Salz erfolgt in der schon beschriebenen Weise. Im Reaktionsprodukt können nach der Zersetzung mit Wasser alle bereits oben genannten Benzolpolycarbonsäuren und Diphenyldicarbonsäuren nachgewiesen werden. Der Anteil der teilhydrierten Säuren ist mit 3o - 35 % bedeutend größer als bei Versuch Nr. 1 (Hochtemperaturversuch). Die Ausbeuten liegen jedoch sehr niedrig; als Hauptprodukt isoliert man auch nach erhöhter Reaktionsdauer (Versuch Nr. 4) nichtumgesetzte Benzoesäure. In der folgenden Tabelle sind die durchgeführten Versuche zusammengefaßt; zum Vergleich ist auch V.-Nr. 1 aufgeführt. Die Prozentangaben enthalten auch die teilhydrierten Säure- und Neutralstoffanteile und beziehen sich auf die eingesetzte Benzoatmenge:

V.-Nr.	K-Benzoat mMol	Zeit h	Temp. °C	Benzoesre zurück %	Polycarbonsren Mol%	Diphenyldisren Mol%	N Mol%
1	15o	2o	25o	16,2	15	14,3	28,3
2	15o	o,5	75	93	Spuren	o,5	Spuren
3	15o	12	75	83	2	2,9	4
4	15o	34	75	78	n.b.	6,o	6

(N - Neutralstoffe; n.b. - nicht bestimmt).

Ein Vergleich der in Versuch Nr. 3 und Nr. 4 zurückgewonnenen Benzoesäuremengen läßt erkennen, daß die Umsetzung mit zunehmender Reaktionsdauer nur noch langsam fortschreitet. Die Ausbeute an Benzolpolycarbonsäuren wurde in V.-Nr.4 nicht bestimmt, da auf Grund der übrigen

Werte keine wesentlichen Änderungen gegenüber Versuch Nr.3 zu erwarten sind.
In Versuch Nr.2 ist keine nennenswerte Carboxylierung erfolgt. Da das Reaktionsgemisch die gleiche violettschwarze Farbe wie bei den anderen Umsetzungen besitzt, sollte man annehmen, daß lediglich eine Addition des Alkalimetalls an das Benzoat stattgefunden hat. Die bei der Hydrolyse gebildeten Wasserstoffvolumina geben näheren Aufschluß darüber:

V.-Nr.	Kalium mMol	Zeit h	Temp. °C	H_2 gem. l (NB)	H_2 theoret. l
1	150	20	250	1,6	1,7
2	150	0,5	75	1,2	1,7
3	150	12	75	0,4	1,7
4	150	34	75	0,3	1,7

Die experimentell ermittelten Werte werden stets nach der gleichen Methode bestimmt und sind auf Normalbedingungen (NB) umgerechnet. Die theoretischen Wasserstoffwerte beziehen sich auf die Reaktion:

$$K + H_2O \longrightarrow KOH + 1/2\ H_2$$

(Bei der Hydrolyse metallorganischer Verbindungen wird gewöhnlich kein Wasserstoff entbunden).

Auf Grund experimenteller Schwierigkeiten muß man den gemessenen Werten eine relativ große Ungenauigkeit (ca. 10 %) zugestehen. Trotzdem lassen sich in Spalte 5 der obigen Tabelle bemerkenswerte Unterschiede erkennen. So liegt in Versuch Nr. 2 offenbar die Hauptmenge des Metalls noch in freier Form vor bzw. kann nur sehr lose an die aromatische Komponente gebunden sein. Die Ergebnisse der Versuche Nr. 3 und Nr. 4 entsprechen den Erwartungen; es ist nur noch ein Bruchteil der eingesetzten Kaliummenge in ungebundener Form vorhanden.
Überraschend wird in Versuch Nr. 1 nahezu die theoretisch zu erwartende Wasserstoffmenge in Freiheit gesetzt. Wie die Versuche Nr.3 und Nr.4 zeigen kann die Gegenwart von unverbrauchtem Kalium nicht

der Grund dafür sein. Als Erklärung werden vielmehr Eliminierungsreaktionen angenommen, die bevorzugt bei höherer Temperatur ablaufen. So kann aus den primär gebildeten Additionskomplexen bzw. deren Folgeprodukten Kaliumhydrid oder auch met. Kalium abgespaltet werden, wobei teilweise Rearomatisierung erfolgt (s.S.21). Derartige Folgereaktionen verlaufen in heterogener Phase sicher nur unvollständig; der gefundene hohe Wasserstoffwert setzt aber eine beinahe quantitative Abspaltung des Metalls voraus. Deshalb erscheint die Hydridabspaltung wahrscheinlicher; bei der Hydrolyse wird dann nach folgender Gleichung Wasserstoff gebildet: $KH + H_2O \longrightarrow KOH + H_2$, d.h. im Vergleich zur ersten Möglichkeit wird hier pro Grammatom Kalium die doppelte Menge Wasserstoff freigesetzt.

Die gaschromatographische Untersuchung der Benzoesaurefraktionen dieser Versuche (in Form der Methylester) bestatigt diese Hypothese. In Versuch Nr. 1 (Hochtemperaturversuch) liegt erwartungsgemäß nahezu reiner Benzoesäuremethylester vor, wahrend bei den anderen Umsetzungen (V.-Nr.2, 3 und 4) außerdem auch folgende teilhydrierte Säuren nachgewiesen werden können: Hexahydrobenzoesäure, 1,2,3,4-Tetrahydrobenzoesaure, 2,3,4,5-Tetrahydrobenzoesäure, 2,3-Dihydrobenzoesäure und 2,5-Dihydrobenzoesäure.
Auch in allen anderen Saurefraktionen sind die teilhydrierten Anteile bei Versuch Nr.1 wesentlich kleiner als bei den Tieftemperatur-Reaktionen (V.-Nr.2,3 und 4).

Außer Benzol, Diphenyl und o-Terphenyl lassen sich in den Versuchen bei 75°C keine weiteren Neutralstoffe identifizieren; wahrscheinlich sind auch teilhydrierte Polyphenyle anwesend.

3) Reaktion von Cäsiumbenzoat und met. Cäsium.

Bei den Kaliumversuchen beobachtet man auch noch bei einer Temperatur von 75°C die Übertragung von Carboxylgruppen. Versuch Nr. 15 sollte klären, ob die Carboxylierung prinzipiell bei noch tieferen Temperaturen möglich ist, wenn man die Polarität der Carboxylatgruppe durch die Wahl des großvolumigen Cs-Kations erhöht und als met. Komponente das sehr reaktionsfähige Cäsium verwendet. Der niedrige Schmelzpunkt

von Cäsium (28,5°C) ermöglicht zudem eine Reaktionstemperatur von 30°C. Obwohl der Primärschritt, die Addition des Metalls an das organische Salz, spontan erfolgt (Schwarzfärbung !), ist die Ausbeute an Carboxylierungsprodukt nach 60-stündiger Reaktionsdauer äußerst gering. 84 Prozent der eingesetzten Benzoesäure werden zurückgewonnen; als Bestandteile können auch hier die oben genannten teilhydrierten Säuren nachgewiesen werden.

Mit Hilfe chromatographischer Methoden werden im Reaktionsprodukt die drei Benzoldicarbonsäuren identifiziert (~ 1 Mol%); Terephthalsäure, Dihydro- und Tetrahydroterephthalsäure sind der Hauptbestandteil. Isophthalsäure, o-Phthalsäure sowie teilhydrierte o-Phthalsäuren werden in Form ihrer Dimethylester gaschromatographisch nachgewiesen. Andere Benzolpolycarbonsäuren sind nicht vorhanden, dagegen isoliert man etwa 8 Mol% Diphenyldicarbonsäure-4,4' (mit teilhydrierten Anteilen).

Interessant ist, daß im Verlauf dieser Umsetzung ca. 2 Mol% Benzol in Freiheit gesetzt werden; außerdem entstehen auch kleinere Mengen teilhydrierter Polyphenyle.

V. Eigenschaften und Reaktivität der primären Umsetzungsprodukte.

Die beim Erhitzen von Alkalimetallen mit Alkalibenzoaten bzw. Benzoldicarboxylaten gebildeten Verbindungen (primäre Reaktionsprodukte) sind tiefgefärbt und an der Luft selbstentzündlich. Der zum Nachweis ihres metallorganischen Charakters durchgeführte Gilman-Test[2] verläuft positiv.

1) Verhalten gegen Sauerstoff.

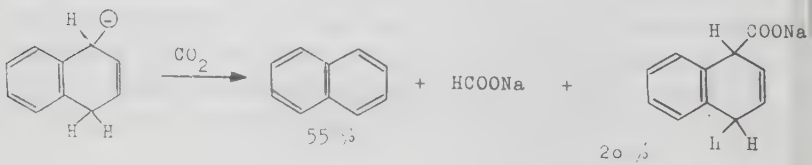
Wie bereits erwähnt, sind diese Verbindungen autoxydabel; bei Luftzutritt können schon relativ kleine Mengen davon nach kurzer Zeit unter heftiger Explosion zerfallen. Überraschenderweise erfolgt jedoch unter einem organischen Lösungsmittel keine Oxidation (Versuch Nr.14). Man kann durch die ätherische Suspension stundenlang trockene Luft leiten, ohne daß sich das Reaktionsgemisch dabei verändert. Nach der Hydrolyse sind weder Phenole noch aromatische Hydroxycarbonsäuren

bzw. teilhydrierte Hydroxyverbindungen nachweisbar.
Gewöhnlich spaltet molekularer Sauerstoff eine Alkalimetall-Kohlenstoff-Bindung unter Bildung eines Peroxids, das in einer Sekundärreaktion ein zweites metallorganisches Molekül oxidiert; z.B. entsteht auf diese Weise nach Hoçk und Kropf[41] Natriumphenolat aus Natriumphenyl und Sauerstoff.

2) Einwirkung von Kohlendioxid.

Ebenso wie Grignard-Verbindungen werden auch alkalimetallorganische Molekeln durch trockenes CO_2 in der Regel glatt in die entsprechenden Carboxylate übergeführt.[42)43)] Nach L. Pauling[40] reagieren nur diejenigen metallorganischen Verbindungen mit CO_2, deren Metalle kleinere Elektronegativitätswerte als 1,5 besitzen. Wie aus der Tabelle auf S.11 ersichtlich ist, liegen diese Werte für die Gruppe der Alkalimetalle zwischen o,7 (Cäsium) und 1,o (Lithium).

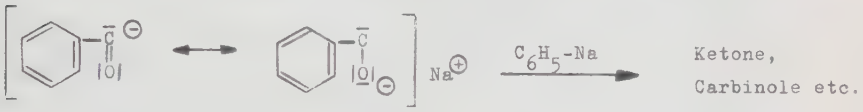
In Versuch Nr. 13 bleibt jedoch das Reaktionsprodukt auch nach mehrtägiger Behandlung mit Kohlendioxid (zeitweise bei 11o°C) unverändert. Nach der Hydrolyse können Benzol, Diphenyl und teilhydrierte Polyphenyle nachgewiesen werden; die Benzoesäurefraktion enthält größere Mengen teilhydrierter Säureanteile (vgl. S.16). Diese Befunde schließen eine Reaktion der primären Umsetzungsprodukte mit Kohlendioxid aus.
Auch in der Literatur sind derartige anomal verlaufende Carboxylierungsreaktionen beschrieben. So liefert nach R. Paul und S. Tchelitcheff[44] die Mononatriumverbindung des 1,4-Dihydronaphthalins nach der Carboxylierung 55 % Naphthalin und nur 2o % 1,4-Dihydro-1-naphthoesäure (anstelle der zu erwartenden Carboxylierung erfolgt hier also hauptsächlich Rearomatisierung):



3) Umsetzungen mit Acyl- bzw. Alkylhalogeniden.

Reaktion mit Benzoylchlorid.

Schlenk und Bergmann[45] postulieren bei der Einwirkung von met. Natrium auf Benzoylchlorid die Bildung des mesomeren Acyl-Anions (s. unten), das z.B. mit Phenylnatrium u.a. auch Benzopnenon bildet:[46]



Das gleiche Anion wird von diesen Autoren formuliert, um die Entstehung von Acyloinen bei der Einwirkung von Natrium-Aromaten-Addukten auf Säurechloride zu erklären. In grundsätzlich gleicher Weise sollten aus dem violettschwarzen primären Reaktionsprodukt durch Umsetzen mit Benzoylchlorid ebenfalls Carbonylverbindungen erhalten werden. Die Reaktion verläuft bei 200°C außerordentlich langsam; nach mehreren Stunden erhält man etwa 0,05 g eines Gemisches aus 4 verschiedenen Carbonylverbindungen, die in Form der 2,4-Dinitrophenylhydrazone chromatographisch nachgewiesen und getrennt werden. Die Identifizierung wird allerdings durch die vorhandenen Carboxylgruppen sehr erschwert und bleibt ohne Erfolg.

Reaktion mit Methyljodid.

Kondensationsversuche mit Methyljodid sollten in Analogie zu der von Morton und Mit.[47] untersuchten Reaktion:

$$C_6H_5\text{-}Na + CH_3J \longrightarrow NaJ + C_6H_5\text{-}CH_3$$

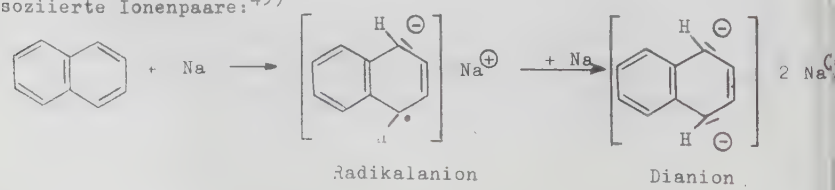
möglicherweise zu Toluol, Xylolen, Tolylsäuren, Dimethylbenzoesäuren bzw. den entsprechenden teilhydrierten Verbindungen führen.
In Versuch Nr. 11 (Hochtemperaturversuch) werden beim Zutropfen von Methyljodid zur ätherischen Suspension des violettschwarzen Reaktionsprodukts in exothermer Reaktion 0,3 l (NB) Methan gebildet. Beim längeren Erhitzen auf 45°C entstehen nochmals 0,4 l eines Gases, das neben Methan auch geringe Mengen Äthan enthält. Die dunkle Farbe

bleibt jedoch bestehen. Die Reaktion wird im Autoklaven bei 180°C vervollständigt, wobei ebenfalls Methan gebildet wird. Bei der Aufarbeitung lassen sich k e i n e methylierten Verbindungen nachweisen. Am Beispiel verschiedener Säurefraktionen kann gezeigt werden, daß die rein aromatischen Verbindungen (ohne teilhydrierte Anteile) entstanden sind. Methyljodid wirkt hier also nicht methylierend, sondern rearomatisierend; außerdem werden die Carboxylatgruppen teilweise verestert.

In Versuch Nr.12 (Tieftemperaturversuch) überschichtet man das primäre Umsetzungsprodukt mit n-Heptan und erhitzt anschließend mit überschüssigem Methyljodid längere Zeit auf 80°C. Die Reaktionsbedingungen sind hier so gewählt, daß intermediär gebildete Kalium-Aromaten-Addukte wie Kaliumphenyl, Dikaliumphenyl, Benzolkalium usw. thermisch noch stabil genug sind, um mit Methyljodid unter Bildung von Toluol, Xylolen bzw. deren Hydroverbindungen reagieren zu können (z.B. setzt der thermische Zerfall von K-Phenyl bei ca. 70°C ein). Im Verlauf der Reaktion entsteht ebenfalls Methan; nach 20 Stunden ist die violettschwarze Farbe des Ausgangsprodukts unverändert. In der n-Heptan-Phase lassen sich nach der weitgehenden Entfernung des Lösungsmittels als Hauptbestandteile Benzoesäuremethylester und zwei teilhydrierte Benzoesäureester nachweisen. Gaschromatographisch können außerdem auch kleine Mengen o-Xylol und p-Xylol identifiziert werden; wahrscheinlich ist in Spuren auch Toluol entstanden. Im GC erscheinen im Bereich der Xylole 3 weitere Verbindungen, möglicherweise teilhydrierte Xylole.

In der Säurefraktion sind u.a. auch teilhydrierte Benzoesäuren enthalten; methylierte Säuren werden nicht gebildet.

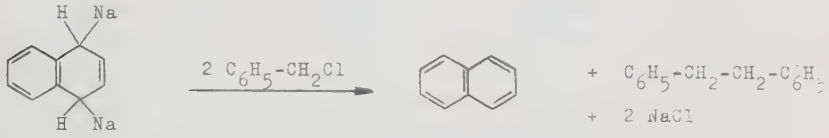
Diskussion des experimentellen Befunds: Aromatische Verbindungen können mit Alkalimetallen intensiv gefärbte 1:1- und 1:2-Addukte bilden (vgl.S. 32). Nach E. Hückel[48] wird das Valenzelektron des Metalls in das unterste freie π-Orbital der aromat. Verbindung eingebaut; z.B. entstehen aus Naphthalin und Natrium folgende undissoziierte Ionenpaare:[49]



Radikalanion Dianion

Bei den analogen Lithiumkomplexen konnte J. Smid[50] das grüne Radikalanion und das purpurfarbene Dianion auch in THF-Lösung herstellen.

Nach N.D. Scott und Mit.[49] kondensieren diejenigen metallorganischen Derivate, die durch Anlagerung elementaren Metalls an ungesättigte Verbindungen entstanden sind, im allgemeinen n i c h t mit Alkylhalogeniden. Stattdessen erfolgt Rückbildung der ungesättigten Verbindung und Freisetzung des Kohlenwasserstoffs aus dem Alkylhalogenid:

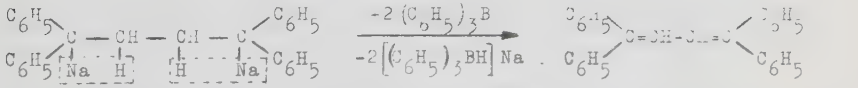


Analog entsteht aus Stilbendinatrium bei der Einwirkung von Methyljodid Stilben:[45]

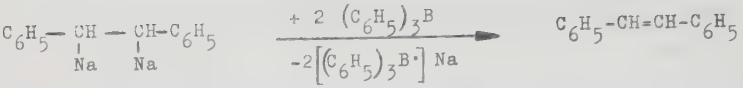
(Mit Dimethylsulfat reagiert Stilbendinatrium dagegen glatt zum 2,3-Diphenylbutan[51]).

Derartige Eliminierungsreaktionen können ionisch (Abspaltung von Alkalimetallhydrid) oder radikalisch (Abspaltung von elementarem Metall) verlaufen. Den Vorrang hat stets der Mechanismus, der zum energetisch begünstigten d.h. mesomeriestabilisierten Endprodukt führt.

G. Wittig und A. Rückert[52] verwenden Triphenylbor als Acceptor und erkennen, daß z.B. beim 1,4-Dinatrium-1,1,4,4-tetraphenylbutan die Eliminierung unter Hydridabspaltung erfolgt:



Im Gegensatz dazu verläuft die Eliminierung beim Stilbendinatrium radikalisch:[53]



Empirisch wird von diesen Autoren als Regel festgestellt, daß diejenigen Dimetallo-Komplexe atomar entmetalliert werden, bei deren Umsetzung mit Methyljodid das Metall n i c h t gegen die Methylgruppe ausgetauscht wird.

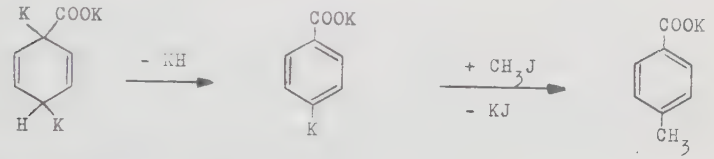
Betrachtet man das Ergebnis aus Versuch Nr. 11 unter diesen Gesichtspunkten, so erscheint (in Umkehrung des Bildungsvorganges) die Abspaltung von met. Kalium unter dem Einfluß des Methyljodids sehr wahrscheinlich. Die dabei gebildeten aromatischen Verbindungen werden in Form von Benzoesäure, Terephthalsäure, Diphenylcarbonsäure-4 und Diphenyldicarbonsäure-4,4' isoliert; teilhydrierte und methylierte Reaktionsprodukte können nicht nachgewiesen werden. Diese Eliminierung verläuft offenbar nur unter relativ scharfen Bedingungen quantitativ (vgl. dazu auch Versuch Nr. 12).
Das atomar abgespaltene Kalium kann nach folgendem Schema Methan in Freiheit setzen:

Stock und Somieski[54] sowie Clusius und Mollet[55] beschreiben derartige Radikalkettenreaktionen bei analogen Umsetzungen von Methyljodid mit met. Natrium bzw. Cäsium. Durch Rekombination zweier Methylradikale kann Äthan gebildet werden; entscheidend sind die Konzentrationsverhältnisse. Formal entspricht der zuletzt genannte Vorgang einer Wurtz-Kondensation, die nach heute gesicherten Vorstellungen[56] über metallorganische Zwischenstufen verläuft:

Die zweite Eliminierungsmöglichkeit, die Abspaltung von Kaliumhydrid in Gegenwart von Methyljodid, führt ebenfalls zur Bildung von Methan

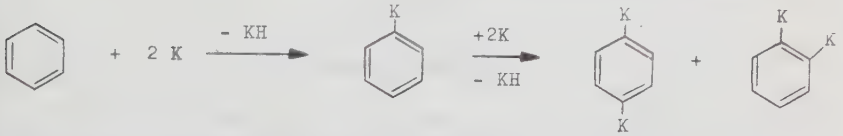
$$KH + CH_3J \longrightarrow CH_4 + KJ$$

Eine Hydridabspaltung kann jedoch nur aus höhermetallierten Additionskomplexen erfolgen. Dabei entstehen auch aromatische kaliumorganische Verbindungen, die mit Methyljodid in bekannter Weise[47] kondensieren sollten. Nachstehend ist diese Reaktionsfolge für das Dimetall-Addukt schematisch wiedergegeben:



(Wie bereits erwähnt (S.15 und 16), spricht die Wasserstoffbestimmung bei den Versuchen Nr.1 - 4 für den Ablauf einer solchen Eliminierungsreaktion schon vor der Behandlung mit Methyljodid. Unverständlich bleibt nach dieser Vorstellung allerdings das Fehlen methylierter Produkte).

Bei Versuch Nr. 12 wird die Reaktion mit Methyljodid vorzeitig abgebrochen; in erster Linie sollten hier methylierte Neutralstoffe nachgewiesen werden.
In der Primär-Reaktion dieses Versuchs wird Benzol gebildet (vgl. V.Nr. 3 und 4), das nach Abeljanz, Gilman und Kirby sowie Morton und Mit.[57] mit met. Kalium zu folgenden Produkten weiterreagiert:



(Als zusätzliche Reaktionsmöglichkeit kann auch hier die Addition des Metalls an das aromatische System erfolgen). Die nach obiger Gleichung entstandenen kaliumaromatischen Verbindungen sollten mit Methyljodid nach Art einer Wurtz-Fittig-Reaktion[43] Toluol bzw. Xylole bilden. Gaschromatographisch können o- und p-Xylol wahrscheinlich gemacht werden, möglicherweise ist auch Toluol entstanden.

Wie bei den anderen Kondensationsversuchen macht sich auch bei den Umsetzungen mit CH_3J die Unlöslichkeit der primären Reaktionsprodukte in den verwendeten Lösungsmitteln nachteilig bemerkbar. Eingehendere Untersuchungen wurden nicht durchgeführt, da sich bei ähnlichen Versuchen[57] andere organische Solventien als wenig stabil erwiesen hatten.

VI. Umsetzung von Alkalimetallbenzoaten mit Lithium bzw. Li-Hydrid.

An Hand der im folgenden beschriebenen Versuche wird die Beeinflussung der Carboxylgruppenübertragung durch das Kation im Benzoatmolekül sowie durch die Wahl der metallischen Reaktionskomponente untersucht.

Infolge seiner Stellung im Periodensystem als Anfangsglied einer Gruppe unterscheidet sich das Lithium in seiner Reaktionsweise in vielen Fällen von den schwereren Alkalimetallen. Der kleine Ionenradius des Li^+-Ions (S. 11) bedingt ausgeprägte komplex- und chelatbildende Eigenschaften; die meisten lithiumorganischen Verbindungen zeichnen sich durch hohes Assoziationsvermögen aus, die Tendenz zur Bildung dimerer Produkte ist nur gering (im Gegensatz zu den Verbindungen der höheren Alkalimetalle). Der Ionencharakter der Li-C-Bindung ist schwächer ausgebildet als der anderer Alkalimetall-C-Bindungen; nach den Untersuchungen von H.F. Ebel[58] beträgt er z.B. bei Li-Phenyl 31 %, bei Na-Phenyl 32 %.

1) Reaktion von Lithiumbenzoat und met. Lithium.

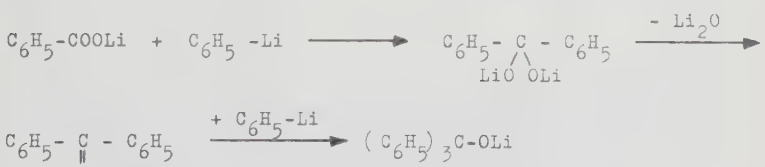
Bei den Versuchen Nr. 5, 6 und 7 wird Li-Benzoat mit met. Lithium unter Argon erhitzt, wobei sich das Reaktionsgemisch rotviolett färbt. Die Übertragung von Carboxylgruppen erfolgt nur in geringem Umfang und kann durch Variierung der Reaktionsbedingungen nicht verbessert werden; stattdessen erhält man große Mengen an Zersetzungsprodukten. Die folgende Tabelle gibt Auskunft über die durchgeführten Versuche:

Vers.-Nr.	Li Mol	Li-Benzoat Mol	Zeit h	Temp. °C	Benzol Mol-%	Polyphenyle	Benzoesäure	Terephthalsäure	Zers. g
5	0,1	0,10	24	250	1,5	6,5	84	0,5	0,4
6	0,1	0,10	24	310	12,1	19,5	n.b.	—	3,0
7	1,5	0,15	10	250	10,2	10,6	17	1,5	11,6

(Soweit nicht anders bezeichnet, entsprechen die Zahlenwerte in der Tabelle Molprozenten).

Außer Terephthalsäure werden keine anderen Benzolpolycarbonsäuren gebildet; Diphenylcarbonsäuren fehlen ebenfalls. Dagegen treten stets größere Mengen Kohlensäure und Ameisensäure in Erscheinung, die jedoch nur qualitativ nachgewiesen werden.

Interessant ist in Versuch Nr. 6 die Bildung höherer Polyphenyle, unter denen m-Quinquiphenyl wahrscheinlich gemacht werden kann. Bei diesem Versuch entsteht auch Benzophenon, das aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert und dadurch weiteren Folgereaktionen entzogen wird. Rojahn und Schulten[59] erhielten durch Pyrolyse von Lithiumbenzoat bei über 400°C Benzophenon in 9o %iger Ausbeute. Nach Gilman und van Ess[60] reagiert Phenyllithium mit Li-Benzoat unter Anlagerung an die Carboxylgruppe. Es entstehen Benzophenon und Triphenylcarbinol:



2) Reaktion von Lithium und Kaliumbenzoat bzw. Li-Hydrid und Kaliumbenzoat.

Erhitzt man met. Lithium und Kaliumbenzoat in analoger Weise, so bilden sich überraschenderweise auch 3,6 Mol% Benzoltri- und etwa 1,5 Mol% Benzoltetracarbonsäuren; Diphenyldicarbonsäure-4,4 entsteht

hier ebenfalls (Versuch Nr.8).
Ein ähnliches Resultat liefert auch Versuch Nr. 9, bei dem Kaliumbenzoat mit Lithiumhydrid umgesetzt wird; Kohlensäure und Ameisensäure fehlen allerdings, Diphenyldicarbonsäure wird nur in Spuren gebildet.
Die beiden Versuche sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt:

Vers. Nr.	Li Mol	K-Benzoat Mol	Zeit n	Temp. °C	Benzol Mol%	Poly-phenyle	Benzoe-säure	Benzoldi-carb.sren	Zers g
8	0,15	0,15	24	250	18,0	4,2	55	1,6	1,3
9	0,15 (LiH)	0,15	24	250	15,4	6,9	69	2	0,3

(Wie oben stellen die Werte in der rechten Hälfte der Tabelle Molprozente dar).

Diese Reaktionen zeigen, daß nicht nur der metallischen Komponente, sondern auch dem Kation im organischen Salz entscheidender Einfluß bei der Übertragung von Carboxylgruppen zukommt. Das Ergebnis ist den analogen Befunden bei der Henkel-Reaktion an die Seite zu stellen; auch dort werden die Ausbeuten an Benzolpolycarbonsäuren gewöhnlich schlechter, wenn man von den Natrium- zu den Lithiumsalzen übergeht.[7)25)]

VII. Umsetzungen von met. Kalium mit den 3 isomeren Dikaliumbenzoldicarboxylaten.

Bei den früher beschriebenen Umsetzungen (z.B. Vers.-Nr. 1) entstehen durch Carboxylgruppenübertragung aus Alkalimetallbenzoaten Benzolpolycarbonsäuren; dabei werden ganz bestimmte Substitutionstypen, z.B. Terephthalsäure (1,4-) und Trimellithsäure (1,2,4-), bevorzugt gebildet. Durch Dimerisierung des Ausgangsmaterials erhält man außerdem auch Diphenylcarbonsäuren, hauptsächlich Diphenyldicarbonsäure-4,4'. Die Verwendung der drei Dikaliumbenzoldicarboxylate als Ausgangs-

produkte soll in diesem Zusammenhang Aufschluß über folgende Punkte geben:

a) Erhöhung des Anteils höhercarboxylierter Benzolpolycarbonsäuren
b) Auswirkung des Substituenteneinflusses auf die Reaktionsprodukte
c) Zugang zu den auf anderem Weg nur schwierig herstellbaren Diphenyltetracarbonsäuren durch die Dimerisierungsreaktion.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die durchgeführten Versuche:

Vers. Nr.	Kalium mMol	org.Salz mMol	Zeit h	Temp. °C	Ausg. prod. Mol%	Benzol Mol%	Polyphenyle Mol%	Polyaren Mol%	Diphenyltetrasren Mol%
16	23o	15o (1,4-)	23	25o	91	-	-	2,5	-
17	1oo	1oo (1,2-)	4o	2oo	35,8	Spuren	7,2	26,5	14,o
18	1oo	1oo (1,2-)	24	25o	n.b.	7,7	9,5	n.b.	n.b.
19	1oo	1oo (1,3-)	24	25o	25,6	2,o	7	3o	13
2o	3oo	75 (1,3-)	24	25o	n.b.	-	Spuren	n.b.	n.b.

(Die in der Tabelle angegebenen Prozentzahlen beziehen sich auf das Ausgangsprodukt; n.b. - nicht bestimmt; die Angaben in Klammer bezeichnen den Substitutionstyp).

Bei der Umsetzung von Terephthalat (Versuch Nr. 16) gewinnt man 91 % der eingesetzten Terephthalsäure teilweise in Form der Dihydro- und Tetrahydroverbindungen zurück. Etwa 2,5 Molprozent des Reaktionsprodukts bestehen aus teilhydrierten o-Phthalsäuren, die mit Hilfe der synthetisierten Vergleichsverbindungen jedoch nicht identifiziert werden können. Durch Dehydrierung mit Schwefel erhält man daraus u.a. auch o-Phthalsäure. O-Phthalsäure selbst ist ursprünglich nicht vorhanden. Außer Kohlensäure (~1 Mol%) werden keine anderen Säuren gebildet; ebenso fehlen Benzol und Polyphenyle. Wahrscheinlich wegen der ungünstigen sterischen Verhältnisse entstehen auch keine Diphenylcarbonsäuren.

Umsetzungen von o-Phthalat bzw. Isophthalat: Bei Vers.-Nr.17 wird während der Reaktion kein Benzol in Freiheit gesetzt; wie ein Vergleich mit Vers.-Nr.18 zeigt, kann man den Vorgang jedoch durch Temperaturerhöhung in Richtung auf die Benzolbildung beeinflussen. Ebenso wie für die Reaktionen mit K-Benzoat (Vers.Nr. 1 - 4) gilt auch hier, daß zur Freisetzung von Benzol (während der Umsetzung) Temperaturen über 2oo°C erforderlich sind.
Bemerkenswert ist bei den Versuchen mit K-Isophthalat (Nr.19 und Nr.2o), daß die Benzolbildung in Gegenwart von überschüssigem Kalium ganz unterbleibt; stattdessen entstehen Polyphenyle mit hohen teilhydrierten Anteilen. Ein relativ großer Teil (ca. 16 Mol%) der eingesetzten Carboxylgruppen wird außerdem in Form von Carbonat, Oxalat und Formiat abgespalten (Vers.-Nr. 2o).

Über die Bildung von Benzolpolycarbonsäuren gibt die folgende Tabelle Auskunft; zum Vergleich ist auch Vers.-Nr.1 aufgeführt (die Angaben in Klammer bezeichnen die Stellung der Substituenten):

Vers. Nr.	Benzoesäure Mol%	Benzoldicarbonsäuren Mol%	Benzoltricarbonsäuren Mol%	B.-tetrasäuren Mol%	B.-pentacarbonsre Mol%	Mellithsäure Mol%
1	-	o (1,4-)	8 (1,2,4-) 1,5	5,4	-	-
17	2,5	12,4 (1,4-) 1o,o (1,3-)	11,5 (1,2,4-) 4	1o	< 1	< 1
19	1	11,8 (1,2-) 12,3 (1,4-)	16,5	18	< 1	< 1

Die angegebenen Zahlenwerte enthalten Ungenauigkeiten, da sie z.T. an Hand chromatographischer Untersuchungen geschätzt wurden. Sie beziehen sich auf den tatsächlichen Umsatz und enthalten auch die teilhydrierten Säuren, die besonders in Versuch Nr.17 in größerer Menge entstehen.

Terephthalsäure ist jeweils die häufigste der drei Benzoldicarbonsäuren. Wie in Vers.-Nr. 1 besteht auch bei den Versuchen Nr. 17 und Nr. 19 die Hauptmenge der Benzoltricarbonsäuren aus Trimellithsäure; Hemimellithsäure und Trimesinsäure sind nur in untergeordneter

Maß vorhanden. In der Fraktion der Benzoltetracarbonsäuren ist Mellophansäure lediglich in Spuren nachweisbar; der Hauptanteil besteht aus Prehnitsäure, in kleinerer Menge ist auch Pyromellithsäure vorhanden. Auf Grund dünnschichtchromatographischer Untersuchungen kann auch die Anwesenheit von Benzolpentacarbonsäure und Mellitsäure wahrscheinlich gemacht werden. In spezifischer Weise ist die gebildete Mellithsäure auch durch die "Fluchron"-Reaktion[7] identifizierbar. Substituenten-Effekte lassen sich beim Vergleich der Versuche Nr. 17 und Nr. 19 nicht feststellen. In beiden Fällen bilden die Substitutionstypen 1,4-, 1,2,4- und 1,2,3,4- jeweils das Hauptprodukt.

Als weitere Reaktionskomponenten entstehen bei diesen Umsetzungen auch Diphenylcarbonsäuren. Die strukturelle Zuordnung ist insbesondere in der Reihe der Diphenyltetracarbonsäuren wegen der großen Zahl stellungsisomerer Verbindungen sehr schwierig. Da zusätzlich auch teilhydrierte Säuren auftreten, bleibt die Identifizierung unsicher. Auf Grund chromatographischer und spektrographischer Befunde erscheint jedoch die Annahme berechtigt, daß in Versuch Nr.17 teilhydrierte Diphenyltetracarbonsäuren-3,4,3',4' und in Versuch Nr.19 teilhydrierte Diphenyltetracarbonsäuren-3,5,3',5' vorliegen. Deren Bildung aus dem jeweiligen Ausgangsprodukt durch Dimerisierung unter dem Einfluß des Alkalimetalls kann als gesichert gelten. Unklar bleibt dagegen, ob bzw. in welcher Weise die gebildeten Tetracarbonsäuren an der Übertragung von Carboxylgruppen beteiligt sind. (Diphenyltricarbonsäuren und Diphenyldicarbonsäuren mit einem unsubstituierten Phenylrest können nicht nachgewiesen werden).
Dagegen lassen sich in beiden Versuchen kleinere Mengen Diphenyldicarbonsäure-4,4' isolieren. Diese Verbindung könnte aus einer Diphenyltetracarbonsäure durch Abspaltung von zwei Carboxylatresten entstanden sein. Wahrscheinlicher erscheint jedoch die Bildung durch Dimerisierung von Benzoesäure bzw. teilhydrierten Benzoesäuren, die bei diesen Versuchen ebenfalls entstehen.

Die auffallende Reaktionsträgheit von Kaliumterephthalat in Versuch Nr. 16 läßt sich auch bei allen anderen Umsetzungen erkennen. Stets ist Terephthalsäure eines der Hauptreaktionsprodukte und in manchen Fällen, z.B. in Versuch Nr.5, sogar die einzige überhaupt gebildete

Benzolpolycarbonsäure. Man könnte vermuten, daß das entstandene Terephthalat am weiteren Reaktionsgeschehen nicht mehr teilnimmt und sich allmählich im Reaktionsgemisch anreichert.

VIII. Über den Reaktionsmechanismus.

Es konnte im vorhergehenden gezeigt werden, daß bei den Umsetzungen von Alkalimetallen, insbesondere Kalium, mit den Alkalimetallsalzen der Benzoesäure und der Benzoldicarbonsäuren Carboxylgruppen von Benzolkernen abgespalten und auf andere Moleküle übertragen werden. Im einfachsten Fall entstehen dabei Benzol und Benzolpolycarbonsäuren. Die Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit den Befunden von W.D. Gradel[9] bei der Reaktion von Natriumhydrid bzw. met. Natrium und Natriumbenzoat.

Die Übertragung des Carboxylrests erfolgt in fester Phase ohne Verwendung eines Lösungsmittels, d.h. die Carbonsäuresalze reagieren im undissoziierten Zustand. Daraus ergeben sich gewisse Parallelen zu verschiedenen anderen Reaktionen dieser Salze wie z.B. dem Henkel-Prozeß, bei dem in ähnlicher Weise Carboxylgruppen übertragen werden. Wie bereits erwähnt, stehen dieser formalen Ähnlichkeit der beiden Reaktionen jedoch auch charakteristische Unterscheidungsmerkmale gegenüber (vgl.S. 2 und 9). So konnte W.D. Gradel[9] zeigen, daß Henkelkatalysatoren (Cd, $CdCO_3$ usw.) hier keinen Einfluß auf das Reaktionsgeschehen ausüben und Zusätze von Na-Formiat bzw. Na-Oxalat ebenfalls im Gegensatz zur Henkel-Reaktion - die Ausbeute an Benzolpolycarbonsäuren nicht erhöhen. Ebenso läßt sich das Auftreten von freiem CO_2 bei diesen Reaktionen mit Sicherheit ausschließen [9] (Vers.-Nr.14, S. 46), während beim Henkel-Verfahren diese Möglichkeit von zahlreichen Autoren diskutiert wird.[5)26)27)33)]

Problematisch erscheint dagegen eine Abgrenzung der beiden Methoden hinsichtlich der Substitutionseigentümlichkeiten. Bei den hier beschriebenen Reaktionen treten überwiegend Säuren auf, die durch Einführung der Carboxylgruppe in ortho- oder para-Stellung entstanden sind, z.B. Terephthalsäure und Trimellithsäure; meta-Substitution

tritt demgegenüber zurück. Das vorliegende experimentelle Material gestattet jedoch noch keine Aussage darüber, in welcher Weise man die Substitutionsrichtung beeinflussen kann. Im Gegensatz dazu lassen sich nach dem Henkel-Verfahren durch entsprechende Wahl der Reaktionsbedingungen z.B. auch Isophthalsäure und Trimesinsäure in guten Ausbeuten herstellen.[61]

Die bereits erwähnten Untersuchungen von Terashi und Mit. [illegible] o-phtnalat[33] zeigen auch, daß bei der Henkel-Reaktion die Bildung des thermodynamisch stabilsten Endprodukts durchaus über weniger bestandige Zwischenstufen verlaufen kann (S. 8). Es ist anzunehmen, daß die Verhältnisse bei den beschriebenen Umsetzungen ähnlich liegen.

In auffallendem Gegensatz zum Henkel-Verfahren werden bei den Versuchen mit Alkalimetallen ozw. Alkalimetallhydriden auch teilhydrierte Benzoesäuren, Benzolpolycarbonsäuren und Diphenylcarbonsäuren gebildet. Die Entstehung dieser Verbindungen durch Hydrierung mit nascierendem Wasserstoff bei der Aufarbeitung kann ausgeschlossen werden (Nachweis metallorganischer Verbindungen im Reaktionsprodukt, S. 17; Wasserstoffbestimmung bei der Hydrolyse, S.15).

Wie aus den Versuchen Nr. 2, 3, 4 und 15 hervorgeht, wird die Reaktion durch Anlagerung des Alkalimetalls an das aromatische Salz eingeleitet (1); dieser Vorgang verläuft auch bei relativ niedrigen Temperaturen rasch. Die dabei gebildeten metallorganischen Derivate sind zur Übertragung von Carboxylgruppen unter sehr milden Bedingungen befähigt (2). Während nach dem Henkel-Verfahren unterhalb von 300°C im allgemeinen keine Carboxylierungen beobachtet werden und die Reaktionstemperatur hauptsächlich durch den Zersetzungspunkt der verwendeten Ausgangsprodukte bestimmt ist, werden in Versuch Nr.15 (Cs-Benzoat und met. Cs) schon bei 30°C und in den Versuchen Nr.3 und 4 (K-Benzoat und met. K) bei 75°C Benzolpolycarbonsäuren gebildet.

1) <u>Primärreaktion.</u>

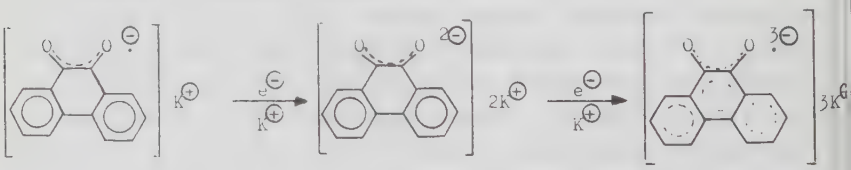
Die Tendenz zur Addition von Alkalimetallen an olefinische und aromatische C-C-Mehrfachbindungen steigt mit abnehmender Elektronega-

tivität des Metalls, also in Richtung vom Lithium zum Cäsium (vgl. S. 11). Die entstehenden Addukte sind tief gefärbt und verhalten sich in der Regel wie metallorganische Verbindungen; hinsichtlich ihrer Zusammensetzung unterscheidet man folgende Gruppen:

a) 1:1-Addukte (Radikal-Anionen)
b) 2:1-Addukte (Dianionen)
c) 3:1-Addukte (Radikal-Trianionen)
d) x:1-Addukte (Polymetall-Addukte)
e) 2:2-Addukte (Dimer-Addukte)

Derartige Alkalimetall-Aromaten-Komplexe sind z.T. schon lange bekannt; das Naphthalin-Dinatrium[49] wurde bereits auf Seite 2o erwähnt. Bei dessen Bildung wird im Primärschritt das Valenzelektron des Alkalimetalls als nucleophiles Agens an einer positivierten Stelle des aromatischen Systems in das tiefste freie π-Orbital eingebaut. Das resultierende Radikal-Anion reagiert mit einem zweiten Metallatom in gleicher Weise unter Bildung des Dianions.[48]

In Gegenwart von überschüssigem Alkalimetall nehmen die 2:1-Addukte unter geeigneten Bedingungen ein weiteres Metallatom auf. Aus den Dianionen entstehen die ebenfalls gefärbten Radikal-Trianionen; z.B. erhält N.L. Bauld[62] bei der Einwirkung von met. Kalium auf Phenanthrenchinon folgende Produkte:



Radikalanion — Dianion — Radikaltrianion (purpur)

Der gleiche Autor kann bei der Einwirkung von met. Kalium auf das Oxalat-Dianion mit Hilfe von Elektronenresonanz(ESR)-Messungen ebenfalls die Bildung eines Radikaltrianions nachweisen:

purpur (stabil)

Auf analogem Weg wurden in neuerer Zeit auch Radikalanionen und Dianionen des Cyclopropans und Adamantans,[63] des Dibenocyclobutadiens[64] sowie der Polyphenyle[65] hergestellt. Von einigen aromatischen Kohlenwasserstoffen kennt man auch Polymetall-Addukte, z.B. ist in der Literatur[96] ein Decanatrium-Anthracen beschrieben. Zur Herstellung dieser Verbindungen werden meist polare Lösungsmittel wie Diäthyläther, THF oder Dimethoxyäthan verwendet.
In grundsätzlich gleicher Weise verlaufen auch die Reduktionsreaktionen mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak nach Birch;[97] auf diese Zusammenhänge hat besonders A. Streitwieser[98] hingewiesen.

Die Elektronendichte-Verteilung in solchen Aromat-Alkalimetall-Addukten wurde bisher nur an wenigen Beispielen genauer untersucht. Nach Adam und Weissmann[99] wird die Ladungsverteilung durch das Kation nicht wesentlich beeinflußt.
Im Toluol-Radikalanion[100] erzeugt der +I-Effekt die größte Spindichte in der 1- und 4-Position; beim Diphenyl-Dianion[57c] und Naphthalin-Dianion[50,101] scheint durch den M-Effekt sowohl die 1,4- als auch die 1,2-Stellung negativiert zu sein. Wie theoretische Molekelorbital(MO)-Ansätze und auch ESR-Messungen zeigen, verteilt sich im Radikalanion und Dianion des Phenanthrenchinons[62] die negative Überschußladung auf die α-Diketo-Gruppierung, während im Radikaltrianion auch die aromatischen Systeme beteiligt sind (S.52). Am Beispiel des Oxalat-Radikaltrianions wird deutlich, daß auch die Carboxylatgruppe zur Aufnahme eines zusätzlichen Elektrons in ihre Orbitale fähig ist. Nach M.Aubor und J.Hart[69] ist diese Eigenschaft des Carboxylatrests jedoch nur schwach ausgeprägt.

Die Fixierung der Alkalimetall-Kationen an die zugehörigen Radikalanionen bzw. Dianionen hängt ab von der Elektronegativität und dem Ionenradius des Metalls, von der Elektronenaffinität der aromatischen Verbindung, vom Einfluß des Lösungsmittels und auch von den Reaktionsbedingungen (Temperatur, Konzentration). Nach Mc Clelland[65] liegt das Kation in einer Ebene über dem Ring - auf oder nahe der Symmetrieachse, da in dieser Position nur minimale Polarisation verursacht wird ("Kontakt"-Ionenpaar).

Häufig wird bei solchen Umsetzungen durch Folgereaktionen (Dimerisierung, Disproportionierung, Eliminierung, Austausch u.a.) eine klare Aussage erschwert. Auch während der Aufarbeitung können Komplikationen eintreten; z.B. formulieren W.D. Closson[66] und andere Autoren[65)101)] die Hydrolyse des Naphthalin-Anionradikals, bei der etwa je zur Hälfte Naphtnalin und Dinydronaphthalin neben 2 % Tetralin gebildet werden, nach folgendem Mechanismus:

$$ArH^{\ominus\cdot} + H_2O \longrightarrow ArH_2^{\cdot} + OH^{\ominus}$$

$$ArH_2^{\cdot} + ArH^{\ominus\cdot} \longrightarrow ArH_2^{\ominus} + ArH$$

$$ArH_2^{\ominus} + H_2O \longrightarrow ArH_3 + OH^{\ominus}$$

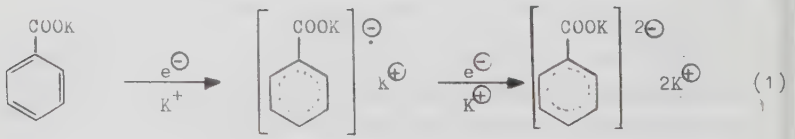
$$2\ ArH^{\ominus\cdot} + 2\ H_2O \longrightarrow ArH + ArH_3 + 2\ OH^{\ominus}$$

Tetralin entsteht in prinzipiell gleicher Weise in einer Nebenreaktion.

Die Umsetzung des Naphthalin-Radikalanions mit CO_2 erfolgt nach W.D. Closson[66] in ähnlicher Weise unter teilweiser Rearomatisierung.

Bei der auf Seite 18 erwähnten Reaktion der Mononatriumverbindung von 1,4-Dihydronaphthalin mit Kohlendioxid [44] werden 55 % Naphthalin und nur 2o % der zu erwartenden 1,4-Dihydro-1-naphthoesäure gebildet.

Überträgt man diese Vorstellungen auf die beschriebenen Umsetzungen von Kaliumbenzoat mit met. Kalium, dann lassen sich die einleitenden Reaktionsschritte, die Anlagerung des Alkalimetalls an das aromatische System, folgendermaßen formulieren:

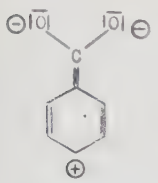


(1)

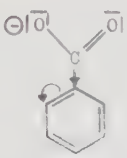
Radikalanion Dianion

Der nucleophile Angriff des Elektrons am Molekül des Kaliumbenzoats sollte an der Stelle mit geringster Elektronendichte erfolgen. Durch den E-Effekt wird z.B. in 4-Stellung eine positive Partialladung erzeugt; stärker scheint jedoch der Einfluß des +I-Effekts auf die

Ladungsverteilung im aromatischen Kern zu sein.[102] Dadurch wird das der Carboxylatgruppe benachbarte C-Atom positiviert und dem nucleophilen Angriff des Elektrons zugänglich:



E-Effekt



+I-Effekt

Die Lage der Kationen in bezug auf das in Gleichung (1) formulierte Radikalanion bzw. Dianion ist nicht bekannt. Substitutionsversuche, die Aufschluß darüber geben sollten, hatten nicht den gewünschten Erfolg (S.17 f).

Aus formalen Gründen erscheint es zweckmäßig, für Gleichung (1) im folgenden die vereinfachte Schreibweise zu benutzen:

(2)

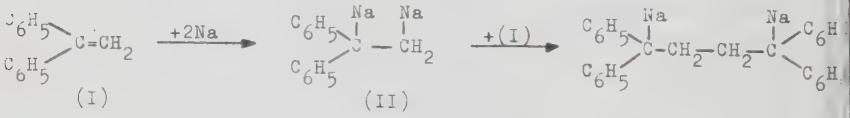
1:1-Addukt 2:1-Addukt

Damit soll nicht die Natur der Metall-Kohlenstoff-Bindung charakterisiert werden. Eine Fixierung dieser Bindung in der hier angedeuteten Form erscheint wenig wahrscheinlich; auf Grund der vorliegenden experimentellen Befunde kann diese Frage nicht entschieden werden.

Bei den beschriebenen Umsetzungen wird das Alkalimetall in der Regel in stöchiometrischen Mengen eingesetzt. Dadurch wird die Bildung der 1:1- bzw. 2:1-Addukte begünstigt. Höhermetallierte Addukte können jedoch nicht ausgeschlossen werden; bei einer Reihe von Versuchen (Nr.1, 3, 15 u.a.) lassen sich nach der Protonolyse Tetrahydro- und auch Hexahydroverbindungen identifizieren, z.B. 4-Phenylcyclohexen-3-carbonsäure-1 in Vers.-Nr.1, Cyclohexancarbonsäure in den Versuchen Nr.3 und Nr.15, Hexahydrophthalsäure in Vers.-Nr.15. Wegen der bereits genannten Komplikationen bei der Hydrolyse solcher Alkalimetall-Aromaten-Addukte können diese Verbindungen jedoch nicht

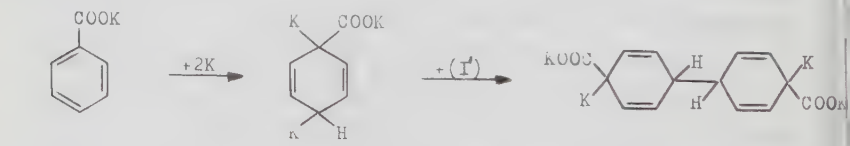
als Beweis für das Vorliegen von Polymetall-Komplexen gelten.

Die gebildeten tiefgefärbten Primäraddukte sind außerordentlich reaktionsfähig; insbesondere besteht die Möglichkeit zu einer Reihe von Folgereaktionen, an denen die Carboxylgruppe direkt gar nicht beteiligt ist. Genannt seien z.B. die Übertragung von Metallatomen unter Bildung höhermetallierter Derivate, die Abspaltung von Alkalimetallhydrid aus 2:1-Komplexen unter Rearomatisierung (vgl.S. 21), Metall-Wasserstoffaustausch nach Art einer Säure-Basenreaktion und schließlich Dimerisierung zu 2:2-Addukten.
Die zuletzt genannte Dimerisierungsreaktion stellt eine häufige Erscheinung in der Chemie der ungesättigten metallorganischen Verbindungen dar. Nach Ziegler und Schäfer[103] addiert dabei eine Molekel des ursprünglich gebildeten 2:1-Addukts ein zweites Molekül der ungesättigten Verbindung unter Bildung eines 2:2-Komplexes; z.B. entsteht 1,1,4,4-Tetraphenylbutandinatrium-1,4 auf diese Weise aus 1,1-Diphenyläthandinatrium-1,2 (II) und 1,1-Diphenyläthylen (I):



(I) (II)

Auf prinzipiell gleiche Weise sollte die in den Umsetzungen mit Kaliumbenzoat (z.B. Versuch Nr. 1) und Cäsiumbenzoat (Versuch Nr.15) gefundene Diphenyldicarbonsäure-4,4' entstanden sein:



(I') (II') (III')

Die dabei intermediär gebildete Verbindung (III') besitzt vier isolierte olefinische Doppelbindungen und ist sicher nicht sehr stabil; unter Rearomatisierung (großer Gewinn an Mesomerieenergie) sollten daraus leicht zwei Mol Kaliumhydrid abspaltbar sein.
Wie bereits erwähnt (S.31), wächst die Tendenz zur Bildung solcher

Additionskomplexe aus aromatischen und olefinischen Verbindungen mit abnehmender Elektronegativität des Alkalimetalls. Benzol bildet z.B. mit Kalium und den höheren Homologen 2:1-Addukte,[57] reagiert jedoch nicht mit met. Natrium;[45] Äthylen reagiert mit Cäsium zum 1,2-Dicäsiumäthan, setzt sich aber nicht mehr mit Kalium um.[55] Met. Lithium verhält sich in all diesen Fällen äußerst reaktionsträge. In Übereinstimmung mit diesen Literaturangaben kann in den schon besprochenen Versuchen mit Lithiumbenzoat und Lithium (Versuche Nr. 5, 6 und 7) keine Diphenyldicarbonsäure-4,4' nachgewiesen werden.

2) Übertragung von Carboxylgruppen; Bildung von Benzol, Polyphenylen und Benzolpolycarbonsäuren.

Nach oder auch gleichzeitig mit diesen Primärvorgängen verlaufen diejenigen Reaktionen, die unter Trennung einer C-C-Bindung zur Abspaltung und Übertragung von Carboxylgruppen führen.
In der Literatur werden für die Carboxylatabspaltung folgende Möglichkeiten diskutiert:

(a) $C_6H_5\text{-}COOK \longrightarrow C_6H_5^{\ominus} + {}^{\oplus}COOK$; ${}^{\oplus}COOK \longrightarrow CO_2 + K^{\oplus}$

(b) $C_6H_5\text{-}COOK \longrightarrow C_6H_5^{\oplus} + {}^{\ominus}COOK$

(c) $C_6H_5\text{-}COOK \longrightarrow C_6H_5\cdot + \cdot COOK$

Nach Gleichung (a) verlaufen viele bekannte Decarboxylierungsreaktionen. Das intermediär gebildete hypothetische Carboxylat-Kation könnte nach Hunt, Jones und Lindsey[51] intra- bzw. intermolekular Carboxylgruppen übertragen.
Nach H.W. Wanzlick[104] besitzt das nach Gleichung (b) gebildete Carboxylat-Anion die Eigenschaften eines nucleophilen Carbens:

"Formyl-Anion"

R.M. Miller und Mit.[67] postulieren dieses Anion als Zwischenprodukt bei der Reaktion von Alkalimetallen (M) mit Kohlendioxid:

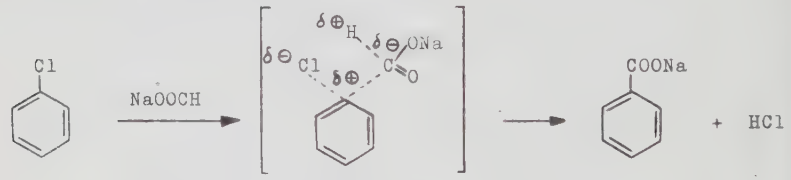
$$CO_2 + 2\,M \longrightarrow M^{\oplus}\,{}^{\ominus}COOM$$

Als Folgereaktionen können Zerfall (1) oder Bildung von Oxalat (2) eintreten:

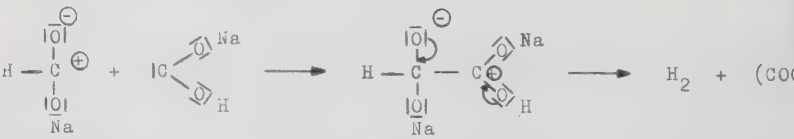
(1) $M^{\oplus}\,{}^{\ominus}COOM \longrightarrow M_2O + CO$

(2) $M^{\oplus}\,{}^{\ominus}COOM + CO_2 \longrightarrow MOOC\text{-}COOM$

Ähnlich wie bei der von V. Meyer[105] beobachteten Bildung von Natriumbenzoat beim Zusammenschmelzen von Na-Benzolsulfonat mit Natriumformiat, liegt nach H. Kröper und Mit.[106] bei der Carbonylierung aromatischer Halogenverbindungen mit Natriumformiat eine nucleophile aromatische Substitution vor:



Diese Reaktion setzt die Bereitschaft zur Ablösung eines Protons aus dem Formiatmolekül voraus; auch hier wird als Übergangszustand das hypothetische mesomeriefähige "Formylanion" formuliert.
Für die Bildung von Natriumoxalat durch Erhitzen von Natriumformiat schlagen S. Takagi[107] und R. Toyoda[22] einen Mechanismus über ähnliche Zwischenstufen vor:



(Dabei lagert sich die Enolform des Natriumformiats an die polarisierte Carbonylfunktion eines zweiten Formiatmoleküls an. Unter Ablösung der Wasserstoffatome als Hydrid bzw. Proton bilden sich Wasserstoff und Oxalat).

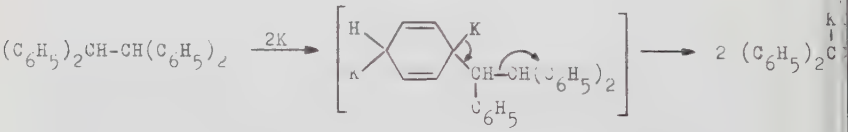
Das Carboxylat-Radikal in Gleichung (c) soll sich nach Henglein und Sontheimer[68] bei der Umsetzung von CO_2 mit Natriumamalgam bilden;

es besitzt die Konstitution eines Radikal-Anions: $(.COO)^{\ominus}K^{\oplus}$.
Ovenall, Whiffen und Chantry[107] weisen dieses Carboxylatbruchstück bei der Einwirkung von γ-Strahlen auf Natriumformiat bzw. Natriumoxalat mit Hilfe von ESR-Messungen nach. Nelles und Streicher[30] formulieren ein derartiges Radikalanion bei der Isomerisierung von Dikalium-o-phthalat zu Dikaliumterephthalat (S. 7).

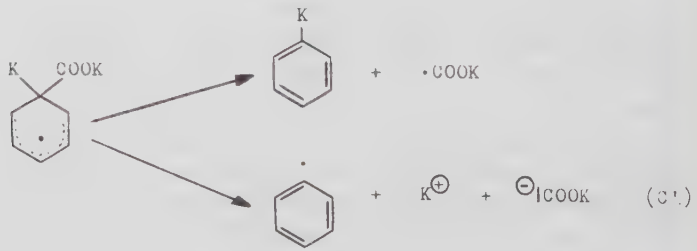
Eine Beurteilung des Reaktionsmechanismus in den beschriebenen Umsetzungen an Hand dieser Analogiereaktionen ist problematisch. Ebenso können Aussagen auf Grund der gebildeten Reaktionsprodukte zu falschen Rückschlüssen führen. So dürfte z.B. die Bildung der Benzolpolycarbonsäuren (Übertragung von Carboxylgruppen bzw. Diphenylpolycarbonsäuren (Dimerisierung) auf grundsätzlich verschiedene Weise erfolgen, obwohl für beide Verbindungstypen auch der gleiche Reaktionsmechanismus (Carboxylierung einfacher Benzol- bzw. Diphenylderivate) denkbar wäre (vgl. Versuche Nr.1 und insbesondere Nr.17 und Nr.19).
Es ist auf diese Weise auch nicht möglich, bei der Abspaltung von Carboxylgruppen zwischen einer ionischen und einer radikalischen Trennung der C-C-Bindung zu unterscheiden. Der Nachweis radikalischer Bruchstücke mit Hilfe des in der metallorganischen Chemie häufig benutzten Isopropylbenzols[57c)109] ist wegen der gleichzeitigen Anwesenheit des Alkalimetalls wenig aussichtsreich.
Die Carboxylat-Abspaltung aus Benzoaten erfolgt unter den gewählten Bedingungen nur in Gegenwart von Alkalimetallen bzw. Alkalimetallhydriden. Diese Stoffe können katalytisch oder in stöchiometrischer Menge an der Reaktion teilnehmen. In der Regel werden die Ausgangsprodukte in äquimolarem Verhältnis eingesetzt; das Metall wird dabei rasch und nahezu vollständig vom organischen Salz aufgenommen. Verwendet man jedoch wie z.B. in Vers.-Nr. 2o einen Metallüberschuß (4 : 1), so wird ein Teil davon nicht umgesetzt (bleibt visuell wahrnehmbar) und bei den Reaktionsprodukten treten die Carboxylatbruchstücke in Form von Carbonat und Formiat stärker als gewöhnlich in Erscheinung. In einem anderen Versuch (Nr. 7) erhält man bei der Anwendung des 1ofachen Metall-

überschusses sehr viel braunes Zersetzungsprodukt unbekannter Konstitution. Wie bereits erwähnt (S. 2o ff), können durch Eliminierungsreaktionen nach Art einer Zwischenstoffkatalyse sowohl Alkalimetallatome als auch Alkalimetallhydrid-Molekeln zurückgebildet werden. Eine Klärung dieses Sachverhalts durch Abfangreaktionen mit Triphenylbor[52] (S. 21 und 22) erscheint wenig erfolgversprechend, da ursprünglich noch vorhandenes Alkalimetall zu Störungen führt und die gebildeten Borkomplexe auch nicht aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden können.

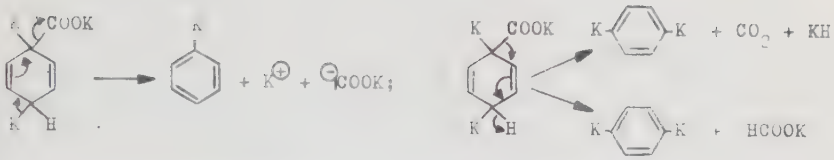
In ähnlicher Weise wie man z.B. beim Tetraphenyläthan bei der Einwirkung von met. Kalium eine Spaltung der geschwächten C-C-Bindung beobachtet,[43b)1o8)] könnten auch bei den hier beschriebenen Umsetzungen entsprechende Aromaten-Alkalimetall-Addukte die Eliminierung einleiten:



Übereinstimmend mit Gleichung (c), S. 37 , könnte man nach einem von W.D. Gradel vorgeschlagenen radikalischen Mechanismus die C-C-Spaltung im 1:1-Addukt (Radikalanion) folgendermaßen formulieren:



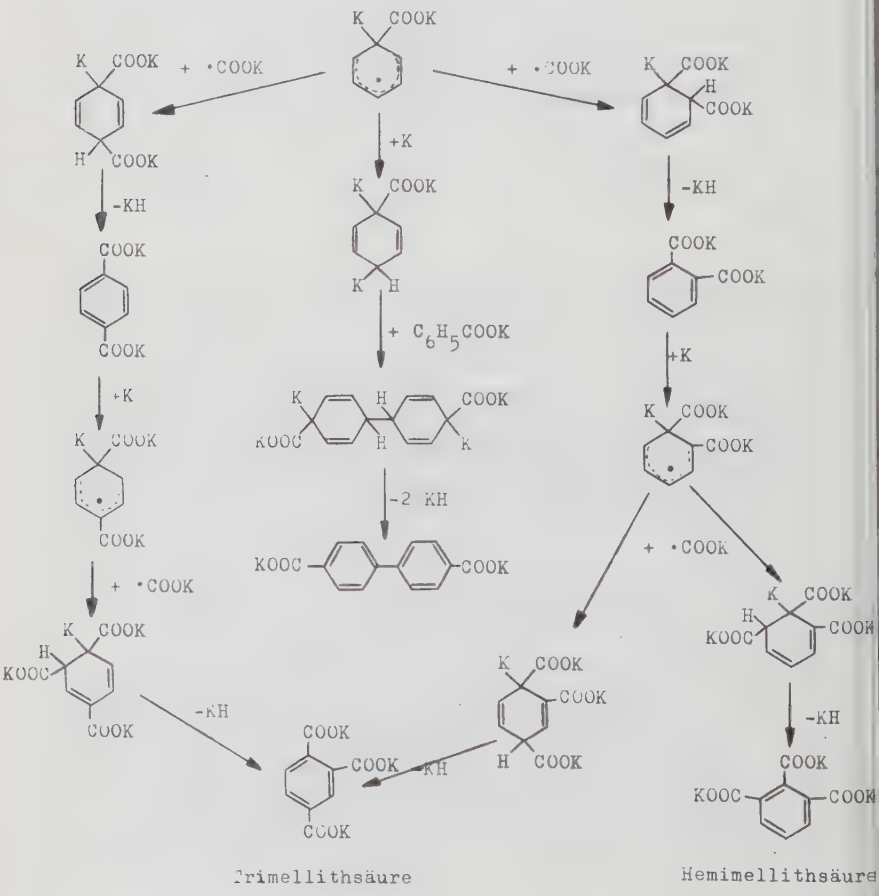
Für das Dimetall-Addukt ergeben sich nach diesen Vorstellungen folgende Zerfallsmöglichkeiten:



Bei diesen Spaltungsprozessen entstehen sehr reaktionsfähige Bruchstücke, deren Stabilisierung auf verschiedenen Wegen erfolgen kann. Das nach Gleichung (c') gebildete Phenylradikal kann z.B. unter Benzolbildung aus einem Benzoatmolekül ein Wasserstoffatom abspalten; auf ähnliche Weise entstehen daraus durch Reaktion mit einer zweiten Molekel des Radikalanions Benzol und Dikaliumbenzoat:

Nach H.Abeljanz sowie A.A.Morton und Mit.[57] reagiert Benzol mit met. Kalium zwischen 70° und 250°C unter Bildung von Diphenyl und Terphenylen (vgl.S. 23). Als Mechanismus wird die Addition von Phenylkalium an überschüssiges Benzol diskutiert. Nach der Hydrolyse bzw. Reaktion mit CO_2 können die Autoren auch teilhydrierte Polyphenyle im Reaktionsprodukt nachweisen, die intermediär gebildeten Addukte gehen jedoch anscheinend leicht unter Hydrideliminierung bzw. Abspaltung von Alkalimetall in die entsprechenden aromatischen Verbindungen über. Wahrscheinlich entstehen durch thermische Zersetzung von Phenylkalium bei 70°C nach einem ähnlichen Mechanismus Diphenyl und teilhydrierte Diphenyle.[11o] Analoge Reaktionen scheinen bei den hier beschriebenen Versuchen ebenfalls in die Reihe der Polyphenyle bzw. teilhydrierten Polyphenyle zu führen. Auch das Ausbleiben der Benzolbildung in Gegenwart von überschüssigem Kalium (Versuch Nr. 2o) wird nun verständlich: unter dieser Voraussetzung entstehen bevorzugt Polyphenylderivate.

Die bei diesen Spaltungsvorgängen gebildeten Carboxylatbruchstücke sind ebenfalls sehr reaktionsfähig. Als Reaktionspartner stehen in erster Linie die in dem heterogenen Gemisch in großer Zahl vornandenen Benzoat- bzw. metallierten Benzoatmolekeln zur Verfügung. (Der oben formulierte Zerfall des Dianions unter Bildung von Kohlendioxid besitzt nur geringe Wahrscheinlichkeit, da während der Umsetzungen kein freies CO_2 auftritt).
An Hand radikalischer Zwischenstufen soll im folgenden Schema die Entstehung der Polycarbonsäuren angedeutet werden:



Dieses Reaktionsschema läßt auch die Bildung teilhydrierter Polycarbonsäuren bei der Hydrolyse erkennen. Eine ähnliche Reaktionsfolge kann man für die Umsetzungen formulieren, bei denen Kalium-o-phthalat (z.B. Versuch Nr.17) bzw. Kaliumisophtnalat (Vers.-Nr.19) als Ausgangsprodukte verwendet wurden.
Zur Veranschaulichung der Carboxylübertragung lassen sich aber auch die beiden ionischen Carboxylatbruchstücke, $^{\oplus}COOK$ und $^{\ominus}COOK$ (S.37), heranziehen. Die Bevorzugung des radikalischen Mechanismus erscheint auf Grund der zitierten Literaturbeispiele gerechtfertigt, ist jedoch experimentell nicht gesichert und besitzt deshalb hypothetischen Charakter. Möglicherweise verlaufen auch ionische und radikalische Vorgänge nebeneinander.

IX. Zusammenfassung.

Die von W.D.Gradel[9)] beim Erhitzen von Natriumbenzoat mit Natriumhydrid bzw. met. Natrium auf etwa 250°C beobachtete Übertragung von Carboxylgruppen tritt auch bei den entsprechenden Reaktionen der anderen Alkalimetalle in Erscheinung. Kaliumbenzoat und met. Kalium reagieren bereits bei 75°C unter Bildung von Benzolpolycarbonsäuren, die analoge Reaktion von Cäsiumbenzoat und met. Cäsium verläuft sogar schon bei 30°C. Entsprechende Umsetzungen von Lithiumbenzoat mit met. Lithium haben nicht den gleichen Erfolg; ersetzt man bei diesen Versuchen jedoch Lithiumbenzoat durch Kaliumbenzoat, so erfolgt ebenfalls intermolekulare Wanderung von Carboxylatresten. Anstelle von met. Lithium kann man dabei auch Lithiumhydrid als Reaktionsvermittler verwenden.
Die Reaktion mit met. Kalium wird auch auf die neutralen Kaliumsalze der 3 Benzoldicarbonsäuren übertragen. Kaliumterephthalat erweist sich dabei als bemerkenswert reaktionsträge, während in den beiden anderen Fällen auch höhercarboxylierte Produkte (z.B. Mellithsäure) gefunden werden.
Bei allen diesen Reaktionen, mit Ausnahme der Lithiumversuche (Nr.5, Nr.6 und Nr.7) sowie der Umsetzung von Kaliumterephthalat (Versuch Nr.16), werden auch Diphenylcarbonsäuren gebildet. Die carboxyl-

freien Reaktionsprodukte treten in Form von Benzol bzw. Polyphenylen in Erscheinung.
Zur Carboxylgruppenübertragung nach dem Henkel-Verfahren ergeben sich bei diesen Umsetzungen formale Analogien; auf Grund spezifisch gebildeter Stoffe, z.B. teilhydrierter Benzolpolycarbonsäuren, und auch charakteristischer Reaktionsmerkmale lassen sich jedoch beide Methoden deutlich gegeneinander abgrenzen. So verläuft z.B. der Versuch, die Reaktion mit met. Kalium auch auf heterocyclisch-aromatische Carbonsäuresalze zu übertragen (Vers.-Nr.21), im Gegensatz zum Henkel-Prozeß[7] negativ. Auch bei der Umsetzung von Ca-Benzoat mit CaH_2 (Versuch Nr.1o) wird keine Wanderung von Carboxylgruppen beobachtet.
Die über den Mechanismus dieser Reaktionen entwickelten Vorstellungen haben den Charakter einer Arbeitshypothese, deren experimenteller Beweis noch aussteht.

X. Übersicht über die durchgeführten Versuche.

Nachstehend sind die durchgeführten Versuche in Tabellenform zusammengefaßt. Alle Versuche wurden bei Normaldruck unter Stickstoff bzw. Argon durchgeführt. Die angegebenen Prozentzahlen bedeuten Molprozente; sie sind bei den Neutralstoffen auf die Menge der im Ausgangsprodukt enthaltenen Phenylreste bezogen, bei den Benzolpolycarbonsäuren ist die Zahl der eingesetzten Carboxylgruppen zugrunde gelegt.
Die Genauigkeit der Zahlenwerte ist im einzelnen relativ starken Schwankungen unterworfen; in manchen Fällen sind die angegeben Werte auf Grund chromatographischer Untersuchungen geschätzt.
Bei den Benzoldicarbonsäuren ist stets Terephthalsäure mit Abstand die häufigste Verbindung; gleiches gilt für die Trimellithsäure bei den Benzoltricarbonsäuren. Außer Diphenyldicarbonsäure-4,4' werden keine anderen Säuren dieses Typs identifiziert.
Die Zahlenangaben der Tabellen enthalten auch die teilhydrierten Verbindungen.

ÜBERSICHTS - TABELLE I

Versuch Nr.	AUSGANGSSTOFFE: metall. Komponente	AUSGANGSSTOFFE: organisches Salz	REAKT.-BED: RZ h	REAKT.-BED: RT °C	REAKTIONS-PRODUKTE: Neutralstoffe: Benzol	Diphenyl	Terphenyle	Säuren: Benzoesäure	Benzoldicarbonsäuren	Benzoltricarbonsäuren	Benztetracarbonsäuren	Diphenylmonosäure	Diphenyldisäure	A	K	O	Gesamtausb.	Zers.-Prod.
1	Kalium 5,9 g 0,15 Mol	K-Benzoat 24,0 g 0,15 Mol	20	250	1,6 g 20,5 mMol 13,7 %	0,5 g 3,3 mMol 4,3 %	1,2 g 5,2 mMol 10,4 %	2,9 g 24,2mMol 16,2 %	1,4 g 9,1 mMol 6,0 %	2,2 g 10,5 mMol 7,0 %	1,4 g 5,5 mMol 3,7 %	0,4 g 1,8mMol 2,4 %	2,9 g 10,8mMol 14,3 %	2 %	3 %	1 %	84 %	1,2 g
2	Kalium 5,9 g 0,15 Mol	K-benzoat 24,0 g 0,15 Mol	0,5	75	+ (Spuren)	+ (Spuren)	-	16,8 g 138mMol 93 %	+ Spuren (1,4-)	-	-	-	+ Spuren	-	-	-	93 %	-
3	Kalium 5,9 g 0,15 Mol	K-Benzoat 24,0 g 0,15 Mol	12	75	+ n.b.	0,5 g ca. 4 %		15,2 g 124 mMol 83 %	0,2 g 1,5 mMol 1,0 %	0,3 g 1,7 mMol 1,1 %	+ 0,5 %	-	0,6 g 2,3 mMol 2,9 %	+	+	n. b.	92,5%	-
4	Kalium 5,9 g 0,15 Mol	K-Benzoat 24,0 g 0,15 Mol	34	75	+ n.b.	6 %		78 %	+ (n.b.)	+ (n.b.)	+ (n.b.)	+ Spuren	6,0 %	+	+	n. b.	84 %	wenig
5	Lithium 0,7 g 0,10 Mol	Li-Benzoat 12,8 g 0,10 Mol	24	250	0,5 g 3,9 mMol 3,9 %	0,5 g dunkelbraunes Öl; ca. 6 %		10,1 g 84 mMol 84 %	0,15 g 1 mMol 1 %	-	-	-	-	+	+	+	95,3%	0,4g braun
6	Lithium 0,7 g 0,10 Mol	Li-Benzoat 12,8 g 0,10 Mol	24	310	1,1 g 14,1 mMol 14,1 %	Polyphenyle: 1,5 g 19,5 mMol; 19,5 %		+ (n.b.)	Die Vorlage der Versuchsapparatur enthält hier 1,5 g Benzophenon; Polycarbonsäuren werden nicht gebildet.					+	+	+	33,6%	ca. 8 g
7	Lithium 10,5 g 1,5 Mol	Li-Benzoat 19,2 g 0,15 Mol	90	250	1,2 g 15,4 mMol 10,2 %	0,8 g 5,2 mMol 6,8 %	0,3 g 1,5 mMol 4 %	3,1 g 25,5mMol 17 %	0,34 g (1,4-) 1,3 %	-	-	-	-	+	+	+	39,3%	11,6 g
8	Lithium 1,1 g 0,15 Mol	K-Benzoat 24,0 g 0,15 Mol	24	250	2,1 g 26,9 mMol 18 %	0,4 g 2,6 mMol 3,3 %	0,1 g 0,4 mMol 0,9 %	10,1 g 83 mMol 55 %	0,4 g 2,5 mMol 1,6 %	1,1g 5,5 mMol 3,6 %	0,5 g 2 mMol 1,3 %	-	0,15 g 0,6 mMol 0,8 %	-	+	-	84,5%	1,3 g braun
9	LiH 1,2 g 0,15 Mol	K-Benzoat 24,0 g 0,15 Mol	24	250	1,8 g 23,2 mMol 15,4 %	0,2 g 1,3 mMol 1,7 %	0,4 g 3,4 mMol 5,2 %	12,7 g 104 mMol 69,1 %	ca. 2 %	ca. 4 %	ca. 1 %	-	+ (Spuren)	-	-	-	98 %	0,3g
10	CaH_2 6,3 g 0,15 Mol	Ca-Benzoat 42,3 g 0,15 Mol	10	300	0,5 g brauner Rückstand; enthält keine Polyphenyle.			36,2 g 98,9 %	-	-	-	-	-	-	-	-	98,9%	-

Erläuterungen: RZ Reaktionszeit; RT Reaktionstemperatur; A Ameisensäure; K Kohlensäure; O Oxalsäure; % Molprozent (S.45); + nachweisbar; - nicht nachweisbar; n.b. nicht (quantitativ) bestimmt

Zahlenangaben in Klammer bezeichnen den Substitutionstyp; z.B. (1,4-) = Terephthalsäure

Versuch Nr.	AUSGANGSSTOFFE: metall. Komponente	AUSGANGSSTOFFE: organisches Salz	REAKT.-BED.: RZ h	REAKT.-BED.: RT °C	REAKTIONS-PRODUKTE: Neutralstoffe: Benzol	Neutralstoffe: Polyphenyle	Säuren: Benzoesäure	Benzoldicarb.sren	Benzoltricarbonsren	B.-tetracarbonsrn	B.-pentacarbonsrn	Diphenyldisäure	Diphenyltetrasren	A	K	O	Gesamtausb.	Zers. Prod.
11	Kalium 5,9 g 0,15 Mol	K-Benzoat[x] 24,0 g 0,15 Mol	20	250	1,7 g 21,8mMol 14,5 %	0,4 g 3,0 mMol 3,9 %	+	+ (1,4-)	[x] Reaktion mit CH_3J bei 180°C im Autoklaven: CH_4, C_2H_6 und aromat. Säuren.			+	[x] Reaktion mit Benzoylchlorid bei 200°C.					3 g braun
12	Kalium 4,0 g 0,10 Mol	K-Benzoat[y] 16,0 g 0,10 Mol	12	75	[y] Reaktion mit CH_3J bei 80°C.		ca.80%	Benzolpolycarbonsäuren: 0,8 g Ester				[y] Nachweis von Toluol, Xylolen (auch teilhydriert ?). Keine methylierten Säuren						-
13	Kalium 4,0 g 0,10 Mol	K-Benzoat[z] 16,0 g 0,10 Mol	20	90	+	ca. 5%	ca. 70%	Benzolpolycarbonsren: 6 % (1,4- u. 1,2,4-)	[z] Umsetzung mit CO_2 bei 110°C.			1,1 g 8,8 %	-	+	+	n. b.	ca. 88 %	-
14	Kalium 4,0 g 0,10 Mol	K-Benzoat[u] 16,0 g 0,10 Mol	24	250	13,2 %	+ (n.b.)	+ (n.b.)	[u] Während der Reaktion tritt kein freies Kohlendioxid auf; Gilman-Test positiv (ebenso Vers.-Nr.13 u. Nr.18); bei der Umsetzung mit O_2 entstehen keine Hydroxyverbindungen.										
15	Cäsium 14,7 g 0,11Mol	Cs-Benzoat 25,6 g 0,10 Mol	80	30	0,15 g 2 mMol 2 %	+	11,1 g 84 mMol 84 %	1 %	+	-	-	1,0 g 8,2 %	-	-	-	-	ca. 95 %	-
16	Kalium 9,2 g 0,23 Mol	K-Terephthalat 36,5 g 0,15 Mol	23	250	-	-	-	91 % (1,4-) 2,5% (1,2-)	-	-	-	-	-	-	+	-	93,5 %	-
17	Kalium 4,0 g 0,10 Mol	K-o-Phthalat 24,2 g 0,10 Mol	40	200	+	0,6 g 7 %	0,18 g 1,5 %	8,3% (1,4-) 1,4% (1,3-) 36% (1,2-)	1,9 g (1,2,4-) 9 %	1,2 g 5 %	+ +	0,5 g 4 mMol	2,2 g ca. 14 %	+	+	+	85,3 %	0,4g braun
18	Kalium 4,0 g 0,10 Mol	K-o-Phthslat 24,2 g 0,10 Mol	24	250	0,6 g 7,7mMol 7,7 %	0,75 g 9,5 %	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.				n.b.	1,2g braun
19	Kalium 4,0 g 0,10 Mol	K-Isophthalat 24,2 g 0,10 Mol	24	250	0,15 g 2 %	0,55 g 7 %	0,1 g < 1 %	5,7% (1,4-) 5,5% (1,2-) 26% (1,3-)	1,6 g (1,2,4-) 7,7 %	1,5 g 6 %	+ + Rückst.	1 %	2,3 g ca. 15 %	+	+	+	79 %	0,4g braun
20	Kalium 12,0 g 0,30 Mol	K-Isophthalat[v] 16,0 g 0,075 Mol	24	250	-	ca.8 %	n.b.	[v] Um eine gleichmäßige Durchmischung zu erreichen, werden (als inerter Stoff) 30 g Seesand zugegeben. Der größte Teil des Metalls nimmt an der Reaktion nicht teil.										
21	Kalium 5,9 g 0,15 Mol	K-Nicotinat 24,0 g 0,15 Mol	15	200	Das Reaktionsgemisch färbt sich dunkelbraun; Pyridin bzw. Polypyridyle werden nicht gebildet.			Keine Hinweise auf eine Übertragung von Carboxylgruppen.										

Abkürzungen siehe Übersichtstabelle I (vorhergehende Seite)

B.-penta. = Benzolpentacarbonsäure

Diphenyltetrasren = Diphenyltetracarbonsäuren

Diphenyldisäure = Diphenyldicarbonsäure-4,4'

Experimenteller Teil

I. Darstellung und Beschaffenheit der verwendeten Ausgangsstoffe

1) Salze der Benzoesäure.

Benzoesäure wird durch zweimaliges Umkristallisieren aus Wasser gereinigt und über konz. Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (Fp. 119-120°C). Mit Hilfe der später beschriebenen chromatographischen Methoden wird die Säure auf Einheitlichkeit untersucht.

Durch Zusammengeben äquivalenter Mengen der Säure und eines Metallhydroxids (LiOH, KOH und $Ca(OH)_2$) bzw. Carbonats (Cs_2CO_3) in wäßrigem Medium, Entfernen des Wassers im Vakuum-Rotations-Verdampfer (Rot.-V.), Pulverisieren des Rückstands und anschließendes Trocknen zwischen 120 und 160°C erhält man die reinen, wasserfreien Benzoate.

Die neutralen Alkalimetallbenzoate bilden mit Ausnahme des Li-salzes keine Hydrate[70]; oberhalb von 100°C sind sie alle wasserfrei.

2) Neutrale Kaliumsalze der drei Benzoldicarbonsäuren.

Die Reinigung der drei isomeren Benzoldicarbonsäuren erfolgt auf folgende Weise:

Terephthalsäure, durch Umkristallisieren des Dimethylesters aus Methanol (Fp. 140,8°C), Verseifung des Esters und Rückgewinnung der Säure; o-Phthalsäure, durch Destillation des Diäthylesters (Kp_{14} 178-180°C), Verseifung des Esters und Isolierung der Säure; Isophthalsäure (Roth 99%ig), durch Umkristallisieren aus Alkohol (Fp. 345°C).

Durch Neutralisation der Säuren mit den stöchiometrischen Mengen wäßriger Kalilauge, Eindampfen zur Trockene (Rot.-V.), Pulverisieren und Erhitzen auf 160°C erhält man die neutralen Kaliumsalze in Form farbloser amorpher Produkte.

Einige dieser Salze, insbesondere Cs-benzoat und K-o-Phthalat,

sind sehr stark hygroskopisch. Die feingepulverten Präparate (Teilchengröße $\leq$0,1 mm) werden deshalb im Exsiccator über einem Trockenmittel aufbewahrt.

3) Alkalimetalle und Metallhydride.

Das verwendete met. Lithium bzw. Kalium wird in kompakter Form unter trockenem n-Hexan oder Äther von den anhaftenden Oxidkrusten befreit und in kleine Stücke geschnitten. In Versuch Nr.15 wird das met. Cäsium der Fa. E. Merck eingesetzt (Reinheit 99,9 Prozent).
Das Lithiumhydrid (Hans-Heinrich-Hütte) besitzt einen Hydridgehalt von etwa 98 Prozent; es ist thermisch bis 400°C stabil. Das in Versuch Nr.10 verwendete Calciumhydrid stellt ein feingepulvertes graues, ca. 94%iges Produkt dar.

II. Versuchsbeschreibung, Allgemeines

1) Versuchsapparatur.

Als Reaktionsgefäß dient ein 250 ml Dreihals-Sulfierkolben mit einem dem inneren Kolbenprofil angepaßten mechanischen Rührer, durch den man langsam sorgfältig über Kaliumhydroxid und Phosphorpentoxid getrockneten, nachgereinigten Stickstoff leitet. Am Gasauslaß trägt der Kolben eine 15 cm Vigreuxkolonne mit einer kleinen Destillierbrücke und Vorlagekölbchen. Zwei Kühlspiralen (in Aceton/Trockeneis) schließen sich daran an und zum Schluß folgen zwei Trockenrohre mit Kaliumhydroxid und Kieselgel, die das Eindiffundieren von CO_2 und Feuchtigkeit in die Apparatur verhindern sollen.
Das Erhitzen erfolgt in einem elektrisch geheizten Ölbad mit Kontaktthermometer; bei den Versuchen $<$90°C (Nr.2,3,4,12,13 und 15) wird ein ölgefüllter Thermostat verwendet.

2) Reaktionsverlauf; Methoden der Aufarbeitung und Trennung.

Nach dem Eintragen des trockenen Salzes, Rühren und Spülen mit Stickstoff, gibt man unter Stickstoffatmosphäre das Alkalimetall

in den Kolben. Da molekularer Stickstoff mit met. Lithium und Lithiumhydrid schon bei relativ niedrigen Temperaturen reagiert,[71] verwendet man in den Versuchen Nr. 5,6,7,8 und 9 Argon als Schutzgas.

Beim Aufheizen verschwindet die blanke Farbe des Metalls rasch, nachdem dessen Schmelzpunkt überschritten ist, und das Reaktionsgemisch färbt sich rot- bis blauviolett. Das pulverige Salz klumpt zunächst zusammen, stellt jedoch bei fortschreitender Reaktionsdauer ein gut durchmischbares, tiefgefarbtes Produkt dar. Mit Ausnahme von Versuch Nr.15 erfolgt die Freisetzung von Benzol während der Reaktion erst oberhalb 210°C.

Neutralstoffe (Fraktion N)

Nach beendeter Umsetzung und Abkühlung unter Stickstoff auf RT versetzt man das Reaktionsgemisch mit 150 ml trockenem Äther und zersetzt durch langsames Zutropfen von Wasser unter Rühren (Eiskühlung). Der dabei entstehende Wasserstoff wird in einem Gasometer aufgefangen.

Durch Extraktion der braunenalkalischen Lösung im Kutscher-Steudel (Ku-St.) mit Äther werden die Neutralstoffe abgetrennt.

Säuren (Fraktion S)

Die gebildeten organischen Säuren werden durch Ansäuern der alkalischen Extraktionslösung mit überschüssiger 2n Schwefelsäure in Freiheit gesetzt.

Für die Aufarbeitung eines vielfältigen Gemisches aromatischer Carbonsäuren, dessen Zusammensetzung stark variiert, gibt es keinen befriedigenden allgemeinen Trennungsgang. Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen trennt man das durch Ansäuern erhaltene Säuregemisch grundsätzlich in einen wasserlöslichen (S I) und einen un- bzw. schwerlöslichen Anteil (S II). Löslichkeitsunterschiede in organischen Solventien (Äther, Alkonol, Benzol, THF usw.), Flüchtigkeit, Bildung schwerloslicher Salze und insbesondere Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der Methylester bestimmen den weiteren Trennungsgang, über dessen Durchführung die dünnschichtchromatographische Voruntersuchung des Säurerohprodukts entscheidet.

In der Regel werden die Säuren der Fraktionen S I und S II mit

ätherischer Diazomethanlösung verestert und in Form der Methylester durch fraktionierte Destillation, Sublimation oder Kristallisation in weitere Bestandteile zerlegt.
In Versuch Nr.1 geht diesem allgemeinen Trennungsschema die Entfernung der flüchtigen Säuren durch Wasserdampfdestillation voraus.

III. Identifikation, chromatographische Methoden

Infolge starker Unterschiede in der mengenmäßigen Zusammensetzung und z.T. großer chemischer und physikalischer Ähnlichkeit der gebildeten Verbindungen gelingt es häufig nicht, das Reaktionsprodukt in alle Einzelbestandteile zu zerlegen. Mit Hilfe verschiedener chromatographischer Verfahren und deren Kombination mit anderen analytischen Methoden (Bestimmung des Esteräquivalentgewichts, Oxidierbarkeit teilhydrierter Säuren mit Kaliumpermanganat u.a.) lassen sich jedoch in vielen Fällen qualitative und auch quantitative Aussagen über die Zusammensetzung derartiger Gemische machen.

Literaturzusammenstellungen über die Eigenschaften und die Analytik der Benzolpolycarbonsäuren findet man bei W. Treibs, F. González-Sánchez und Z. Abidova[72] sowie bei E. Knappe und Mitarbeitern.[73)74]
Im folgenden sind die benutzten chromatographischen Methoden näher beschrieben und ihre Anwendungsbereiche aufgezeigt.

1) Papierchromatographie (PC)

Man trägt 150-200 γ einer Carbonsäure (bei Gemischen entsprechend mehr) in Form des Ammoniumsalzes auf und entwickelt nach einer Sättigungszeit von etwa 30 Minuten nach der aufsteigenden Methode. Die Lösungsmittelfront hat nach 18 Stunden 25 - 30 cm zurückgelegt. (Papier von Schleicher & Schüll Nr. 2043b, gewaschen).
Folgende Fließmittelsysteme werden verwendet:

PC_1 2 Volumenteile (VT) n-Propanol und 1 VT Ammoniumcarbonatpuffer, bestehend aus 2 VT 10%iger wäßriger Ammoniumcarbonatlösung und 1 VT 5n Ammoniaklösung.[75] Das System zeigt Alterungs-

erscheinungen; die R_F-Werte werden allmählich kleiner.

PC_2 n-Butanol mit 4n Ammoniaklösung gesättigt.[76]

PC_3 wie PC_1 durch Ersatz des n-Propanols durch Äthanol; kürzere Laufzeit, jedoch schlechtere Trennung.

Die entwickelten Chromatogramme werden getrocknet und 10 Minuten auf 100°C erhitzt. Durch Besprühen mit einer Lösung von 50 mg Bromphenolblau und 200 mg Citronensäure in 100 ml 95%igem Äthanol entstehen blaue Flecken auf gelbem Grund.[76] Die Chromatogramme verblassen ziemlich rasch.

Die Unterscheidung isomerer Säuren bereitet in manchen Fällen Schwierigkeiten. In der Reihe der Diphenylcarbonsäuren zeigen die Chromatogramme vor dem Anfärben im langwelligen UV charakteristische Fluoreszenzfarben. Daraus lassen sich bei Isomeren mit gleichen R_F-Werten Rückschlüsse auf die Gegenwart bestimmter Säuren ziehen. Über den Anwendungsbereich dieser Verfahren gibt die Tabelle auf S.55 Auskunft.

2) Dünnschichtchromatographie (DC)

Neutralstoffe DC_N: Für die Identifizierung von Diphenyl, Terphenylen und Quaterphenylen wurde von Geiss und Schlitt[77] ein dünnschichtchromatographisches Adsorptionsverfahren entwickelt:

Belegung der Platten:	30 g Al_2O_3 G (Merck), 60 ml Wasser (ausreichend für 5 Platten)
Vorbehandlung:	14 Stunden bei 155°C aktiviert; über P_2O_5 abgekühlt und aufbewahrt
Laufmittel:	n-Hexan oder n-Heptan
Laufzeit:	ca. 20 Minuten

Als empfindlicher Nachweis dient das Aufsprühen einer 0,5%igen Cer(IV)sulfatlösung in konz. Salpetersäure. Die Flecken besitzen im UV (366 mμ) charakteristische Fluoreszenz. Nachweisgrenze 0,05 bis 0,2 μg.

Methylester DC_E: Nach der gleichen Methode mit Benzol, Essigester oder Chloroform als Fließmittel lassen sich Estergemische (auch

präparativ) trennen. Die Sichtbarmachung erfolgt nach herkömmlichen Methoden, z.B. durch Besprühen mit Chrom-Schwefelsäure. Auch hier beobachtet man in manchen Fällen im langwelligen UV charakteristische Fluoreszenzerscheinungen.

Carbonsäuren DC_S: Zum Nachweis der Benzolpolycarbonsäuren werden die von E. Knappe und D. Peteri[73] beschriebenen dünnschichtchromatographischen Verteilungsverfahren benutzt:

DC_{S1} Als stationäre Phase dient eine Mischung aus 3o g Kieselgur G (Merck), 15 g Polyäthylenglykol(PÄG) MG 1ooo (Merck), o,o5 g Natriumdiäthyldithiocarbaminat und 45 ml Wasser. (Ausreichend für 5 Platten). Die Platten werden 1o Minuten an der Luft und anschließend 3o Minuten bei 1ao°C getrocknet. Die mobile Phase besteht aus einem Gemisch von Diisopropyläther, Ameisensäure (98 - 1oo%ig) und Wasser im Verhältnis 9o : 7 : 3, das mit PÄG MG 1ooo gesättigt ist.
Man trägt etwa 1o γ der Säure in THF-Lösung auf, entwickelt 2 Stunden (Laufstrecke 1o - 12 cm) und erhitzt die Dünnschichtplatte anschließend 1o Minuten auf 1oo°C. Nach dem Erkalten besprüht man mit einer Lösung von 4o mg Bromkresolpurpur in 1oo ml 5o%igem Äthanol, deren pH-Wert mit Natronlauge auf genau 1o eingestellt ist. Es entstehen gelbe Flecken auf blauem Grund. Dieses Verfahren eignet sich gut zum Nachweis der Benzoesäure sowie der 3 Benzoldicarbonsäuren.

DC_{S2} Eine gute Trennung aller Benzoltri- und Benzoltetracarbonsäuren erreicht man durch Abwandlung des obigen Systems:

Stationäre Phase: 3o g Kieselgur G (Merck), 7 g PÄG MG 2oooo (Roth), o,o3 g Natriumdiäthyldithiocarbaminat in 6o ml Wasser.

Mobile Phase: Diäthyläther, Ameisensäure (98 - 1oo%ig), Wasser im Verhältnis 77 : 11,5 : 11,5, gesättigt mit PÄG MG 2o ooo.

Die Identifikation einiger Säuren mit Hilfe dieser Methoden bereitet zuweilen Schwierigkeiten. So ist die Löslichkeit der Terephthalsäure und der Diphenyldicarbonsäure-4,4' in den verwendeten Fließmittel-

systemen so gering, daß die auf der Platte gewanderten Mengen unter der Nachweisgrenze des Indikators (1 - 2γ) liegen; der größte Teil der aufgetragenen Säuremenge bleibt am Start zurück. Trotz guter Löslichkeit bleiben in diesen Systemen auch die Benzolpentacarbonsäure und die Mellithsäure am Start sitzen. Die Ursache dafür ist im stark polaren Charakter dieser Säuren zu suchen. Als Faustregel gilt, daß mit wachsender Zahl von Carboxylgruppen am Benzolring die R_F-Werte kleiner werden. (Stellungseinflüsse sind dabei nicht berücksichtigt).

DC_{S3} Zum Nachweis der Mellithsäure in den Versuchen Nr.17 und Nr.19 wurde folgendes System entwickelt:

Stationäre Phase: wie bei DC_{S2} (s. oben)

Mobile Phase: 135 VT Diisopropyläther, 3o VT Ameisensäure, 3o VT Wasser; gesättigt mit PÄG MG 2o ooo.

In etwa 4 Stunden hat die Lösungsmittelfront 8 -9 cm zurückgelegt. Wegen der relativ langen Laufzeit ist die Front verwaschen und unregelmäßig ausgebildet.

Die bei diesen Verfahren zum Nachweis der Benzolpolycarbonsäuren verwendeten Plattenmaterialien und Fließmittelsysteme sind nur begrenzt haltbar. Während vorgefertigte Platten 8 bis 1o Tage aufbewahrt werden können, müssen die Laufmittel nach spätestens 2 Tagen erneuert werden.

3) Gaschromatographie (GC)

Die bei den später beschriebenen Umsetzungen entstehenden Polyphenyl- und Carbonsäuregemische enthalten z.T. sehr viele teilhydrierte Komponenten. Dünnschichtchromatographisch kann darüber nur wenig ausgesagt werden. In manchen Fällen gelingt eine Identifizierung mit Hilfe von Vergleichssubstanzen, wie z.B. bei den teilhydrierten Terephthalsäuren. Häufig ist eine Zuordnung jedoch nicht möglich, weil man auf der DC-Platte entweder eine vom Start bis an die Front reichende Säurezone erhält oder nur einige wenige Farbflecken auftreten, welche die Vielzahl verschiedener Individuen verbergen.

In all diesen Fällen ist eine vollständige Auftrennung mit Hilfe der Gas-Flüssigkeitschromatographie möglich. Die Carbonsäuren werden dazu in die Methylester übergeführt.
Man arbeitet nach folgenden Methoden:

GC_1 Fraktometer: Perkin-Elmer 116 (Wärmeleitfähigkeitsdetektor)
Trägergas: Helium; Temperaturbereich: 5o - 21o°C
(Säulenmaterial und Chromatographierbedingungen werden im folgenden an Hand von Beispielen genannt).
Nach dieser Methode werden nachgewiesen: Benzol, Diphenyl, Benzoesäure, teilhydrierte Benzoesäuren, o-Phthalsäure sowie teilhydrierte o-Phthalsäuren.

GC_2 Fraktometer: Research Specialities Co. 16o1-2 (Flammionisationsdetektor)
Trägergas: Stickstoff; Temperaturbereich: 1oo - 25o°C
Stationäre Phasen: 2 m Apiezonfett L bzw. 2 m "Emulphor O" auf Glasperlen (ϕ: o,22 - o,25 mm);
Belegung: 1 °/oo.
Diese Methode wird zur Trennung der Methylestergemische der Benzolpolycarbonsäuren und Diphenylcarbonsäuren sowie der hochsiedenden Neutralstoffe (Polyphenyle) herangezogen.

Unter Verwendung von Glasperlensäulen lassen sich gaschromatographische Identifikationen bei Temperaturen durchführen, die häufig mehr als 2oo°C unterhalb des Siedepunkts der betreffenden Verbindung liegen; z.B. trennen Zulaica und Guiochon[78] auf diese Weise hochsiedende Estergemische aliphatischer und aromatischer Dicarbonsäuren (Arbeitstemperaturen zwischen 13o und 24o°C). Die theoretische Bodenzahl solcher Kolonnen, d.h. ihre Wirksamkeit, ist sehr hoch, die stoffliche Belastbarkeit jedoch außerordentlich gering. (Im allgemeinen werden pro Einspritzung o,1 - o,2 µl ca. 1o %iger Lösungen aufgebracht). Die Auswertung der Chromatogramme erfolgt meist qualitativ; an Hand von Vergleichschromatogrammen werden die Retentionszeiten bestimmt. In manchen Fällen wird auch eine halbquantitative Bestimmung durchgeführt.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Anwendungsbereiche der beschriebenen chromatographischen Methoden (Carbonsäurenachweis):

Übersichtstabelle: Chromatographischer Nachweis der wichtigsten Säuren (PC und DC_S) bzw. deren Methylester (DC_E und GC)

	PC_1	PC_2	PC_3	DC_{S1}	DC_{S2}	DC_{S3}	DC_E	GC_1	GC_2
Ameisensäure	+	+	( )	-	-	-	-	+	-
Oxalsäure	( )	( )	( )	-	-	-	-	+	+
Benzoesäure	+	+	+	+	-	-	-	+	+
teilhydr. Benzoesäuren	o	o	o	-	-	-	-	+	+
o-Phthalsäure	+	+	o	+	+	-	-	+	+
teilhydr. o-Phthalsäuren	-	-	-	o	o	-	-	+	+
Isophthalsäure	+	o	-	+	-	-	-	-	+
Terephthalsäure	+	o	-	+	-	-	+	-	+
teilhydr. Terephthalsren	o	o	-	+	-	-	-	-	+
Trimesinsäure	( )	( )	-	o	+	-	-	-	+
Trimellithsäure	( )	( )	-	-	+	-	-	-	+
Hemimellithsäure	( )	( )	-	-	+	-	-	-	+
Pyromellithsäure	o	o	-	-	+	+	-	-	+
Mellophansäure	o	o	-	-	+	+	-	-	+
Prehnitsäure	o	o	-	-	+	+	-	-	+
Mellithsäure	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Diphenylmonocarbonsäuren	o	o	o	-	-	-	o	-	( )
Diphenyldicarbonsäuren	+	+	+	-	-	-	+	-	+

Bedeutung der Symbole:

+ eindeutiger Nachweis

- Nachweis nicht möglich

o Nachweis möglich, jedoch keine sichere Unterscheidung von Isomeren

( ) Nachweis möglich; Methode wurde nicht benutzt

IV. Reinigung der Lösungsmittel

Chromatographische Identifikationen stellen Mikromethoden dar. Schon relativ kleine Mengen eingeschleppter Verunreinigungen können zu Störungen und Fehlinformationen führen. Deshalb ist es notwendig, daß bei allen experimentellen Operationen reine Stoffe insbesondere saubere und trockene Lösungsmittel verwendet werden.

Äther (Diäthyläther, Diisopropyläther) und Kohlenwasserstoffe (n-Hexan, n-Heptan, Benzol, Chloroform) werden kurz vor der Verwendung durch adsorptive Filtration an Aluminiumoxid "Woelm" basisch Aktivitätsstufe I, gereinigt und ggf. über Na-Draht aufbewahrt. THF wird längere Zeit über Kaliumhydroxid stehen gelassen, anschließend fraktioniert über eine 1 m Spiegelkolonne destilliert.

Alkohole: n-Propanol und n-Butanol (für die PC) werden zur Entfernung saurer Anteile mit met. Natrium behandelt, danach über eine Kolonne abdestilliert.
Methanol und Äthanol werden nach den bekannten Methoden mit Mg-Spänen bzw. CaO absolutiert und fraktioniert destilliert.

V. Herstellung von Vergleichssubstanzen

R_F-Werte und Retentionszeiten werden bei chromatographischen Nachweisverfahren häufig durch Imponderabilien verändert; als Parameter sind sie deshalb nur von bedingtem Wert. Zu eindeutigen Aussagen kommt man nur, wenn man in Gegenwart von Vergleichssubstanzen arbeitet.

1) Prehnitsäure erhält man nach Fieser und Peters[79] aus Acenaphthen und Bernsteinsäureanhydrid durch Friedel-Crafts-Reaktion und Permanganat-Oxidation der gebildeten Acenaphthoylpropionsäuren. Reinigung über den Tetramethylester. (Fp. 130°C).

2) Diphenyldicarbonsäure-4,4' wird nach einem modifizierten "Henkel"-Verfahren[80] aus Dikaliumdiphenat in Gegenwart von Cadmiumoxid im Autoklaven unter CO_2-Druck bei 350°C gewonnen. Reinigung über den Dimethylester. (Fp. 210 - 212°C).

3) Teilhydrierte Benzoesäuren.

a) Cyclohexylcarbonsäure entsteht aus der Grignardverbindung von Cyclohexylbromid durch Umsetzen mit Kohlendioxid und Ansäuern. Methylester: $Kp._{14}$ 75°C.

b) 2,3,4,5-Tetrahydrobenzoesäure nach Storn und Wheeler[81] durch Cyanhydrinsynthese aus Cyclohexanon und Natriumcyanid, Wasserabspaltung und Verseifung des gebildeten Nitrils. Methylester: $Kp._{14}$ 89°C.

c) 1,2,3,4-Tetrahydrobenzoesäure bildet sich nach Aschan[82] bei der Natriumamalgam-Reduktion von Benzoesäure in wäßrig konz. Sodalösung. Durch Isomerisierung entsteht gleichzeitig auch 2,3,4,5-Tetrahydrobenzoesäure.

d) 1,4-Dihydrobenzoesäure nach Plieninger und Ege[83] durch Birch-Reduktion von Benzoesäure. Luftempfindliches Öl.

e) 2,5-Dihydrobenzoesäure durch Diensynthese aus Propiolsäure und Butadien.[84] Fp. 122°C.

f) 2,3-Dihydrobenzoesäure aus 3e) durch Isomerisierung mit wäßriger konz. Natronlauge.[84] Methylester: $Kp._{13}$ 83°C.

4) Teilhydrierte o-Phthalsäuren.

a) 3,6-Dihydrophthalsäuredimethylester erhält man durch Diensynthese aus Acetylencarbonsäuredimethylester und Butadien.[85] Farbloses Öl; $Kp._{13}$ 152 - 154°C.

b) 5,6-Dihydrophthalsäure aus 4a) durch Verseifen und Isomerisierung der Säure mit wäßriger konz. Natronlauge.[85] Dimethylester: $Kp._{14}$ 149 - 150°C.

c) 3,4,5,6-Tetrahydrophthalsäuredimethylester aus 4a) durch partielle katalytische Hydrierung nach Kuhn und Haas.[86] $Kp._{13}$ 145 - 149°C.

d) Cyclohexen-2-dicarbonsäure-1,2 erhält man nach v. Baeyer[87] aus 4c) durch Isomerisierung der Säure mit wäßriger konz. Kalilauge. Dimethylester: $Kp._{13}$ 145 - 150°C.

e) Hexahydrophthalsäuredimethylester entsteht aus 4a) bei der vollständigen katalytischen Hydrierung. $Kp._{13}$ 134 - 136°C.

VI. Umsetzungen von Kaliumbenzoat mit met. Kalium

1) Reaktion bei 250°C (Versuch Nr.1)

Man erhitzt 24 g Kaliumbenzoat (0,15 Mol) und 5,9 g Kalium (0,15 Mol) in einem 250 ml Dreihals-Sulfierkolben unter Rühren 20 Stunden auf 250°C. Während der Umsetzung leitet man einen langsamen Stickstoffstrom durch die Apparatur, an die zwei Kühlspiralen (in Aceton/Trockeneis) angeschlossen sind. Oberhalb 70°C ($Fp._{Kalium}$ 63,9°C) wird das Metall innerhalb weniger Minuten vollständig vom Kaliumsalz aufgenommen, wobei sich das Reaktionsgemisch violettschwarz färbt. Bei Temperaturen von ca. 200°C sublimiert ein dunkler Beschlag an die kälteren Teile des Reaktionsgefäßes (Gaseinlaß und Vigreuxkolonne).
Oberhalb 210°C setzt die Benzolbildung ein. Nach beendeter Umsetzung enthält die Kühlfalle 1,6 g Benzol; $Kp._{760}$ 79°C, n_D^{25} 1,497.
In Versuch Nr.11 entstehen unter den gleichen Bedingungen 1,7 g Benzol (21,8 mMol; 14,5 Mol%).

Zersetzung des Reaktionsprodukts:

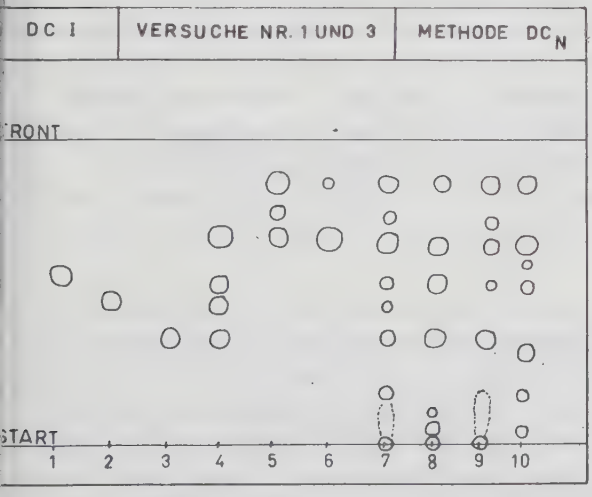
Man überschichtet das Reaktionsgemisch mit 150 ml absolutem Äther und zersetzt durch langsames Zutropfen von Wasser (Eiskühlung). In einem an die Apparatur angeschlossenen Gasometer mißt man dabei 1,9 l Wasserstoff (umgerechnet auf Normalbedingungen).

Zur Karbonatbestimmung wird der Kolbeninhalt mit 2n Schwefelsäure angesäuert und das gebildete CO_2 mit einem schwachen Stickstoffstrom vollständig in zwei Waschflaschen mit wäßriger Bariumhydroxidlösung übergetrieben. Der Bariumkarbonatniederschlag

wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Die quantitative Bestimmung erfolgt gravimetrisch bzw. acidimetrisch.[88]
Ausbeute: 1oo,5 mg $BaCO_3$; 3,4 Molprozent CO_2.

Fraktion N

Zur Abtrennung der Neutralstoffe versetzt man den Kolbeninhalt mit überschüssiger 2n Natronlauge und extrahiert die braune Lösung 24 Stunden im Ku-St. mit Äther. Die ätherische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther anschließend über eine Kolonne vollständig abdestilliert. Es hinterbleiben 1,7 g eines gelben schmierigen Produkts von intensivem Geruch nach Diphenyl. Durch Sublimation bei 95°C unter Normaldruck lassen sich o,5 g verunreinigtes Diphenyl abtrennen. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 68°C. (DC I Nr.5 und 6).
Der Sublimationsrückstand wird in Benzol gelöst und über eine Aluminiumoxidsäule (Al_2O_3 "Woelm" basisch, Akt.-Stufe II) nach Art einer Frontanalyse gereinigt. Man eluiert zuletzt mit Äther und sammelt alle farblos abtropfenden Anteile. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene gelbliche Produkt wird dünnschichtchromatographisch untersucht: DC I (Methode DC_N, Seite 51).



Es sind aufgetragen:

1) o-Terphenyl;
2) m-Terphenyl;
3) p-Terphenyl;
4) Diphenyl, 1), 2), 3); (in Reihenfolge abnehmender R_F-Werte genannt)
5) Diphenyl, subl.;
6) wie 5), umkrist.;
7) Subl.-Rückst., roh
8) wie 7), chromat.;
9) V.Nr.1, Frakt. N;
1o) V.Nr.3, Σ Frakt. N;

Wie Nr. 5 zeigt, besteht das Sublimat aus Diphenyl und zwei unbekannten Verbindungen mit größeren R_F-Werten als Diphenyl; wahrscheinlich handelt es sich um teilhydrierte Diphenyle.
Im Sublimationsrückstand (Nr. 7 und 8) sind zusätzlich o- und p-Terphenyl enthalten; m-Terphenyl läßt sich nicht mit Sicherheit nachweisen. In den am Start zurückbleibenden Verbindungen kann man auf Grund der in der Literatur[77] genannten R_F-Werte sowie der beobachteten Farberscheinungen im UV und beim Besprühen mit Indikatorlösung (vgl. S. 51) Quaterphenyle vermuten.
Nr. 9 zeigt die Hauptkomponenten des Neutralstoff-Rohprodukts. (Über Nr. 1o wird später berichtet).

Aufarbeitung der Säuren

Die alkalische Extraktionslösung (ca. o,8 l) enthält 1,2 g braunen Rückstand, der abgesaugt wird. Man engt das Filtrat im Rot.-Verd. auf o,2 l ein und säuert mit 2n Schwefelsäure an.

Fraktion SI_1: Durch Wasserdampfdestillation werden aus dem gelbbraunen Säuregemisch die flüchtigen Bestandteile abgetrennt und durch Ätherextraktion aus dem Destillat isoliert. Nach der Entfernung des Äthers digeriert man den Rückstand zur Abtrennung schwerlöslicher Ammoniumsalze mit 2o ml 5n Ammoniaklösung. Es entsteht o,5 g schmieriger Niederschlag, aus dem mit verdünnter Schwefelsäure und anschließender Ätherextraktion eine farblose Säure gewonnen wird. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol erhält man feine Nadeln, die bei 155°C (nicht ganz scharf) schmelzen.

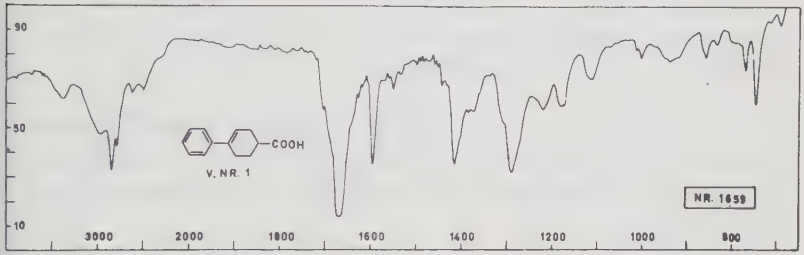
C,H-Bestimmung:

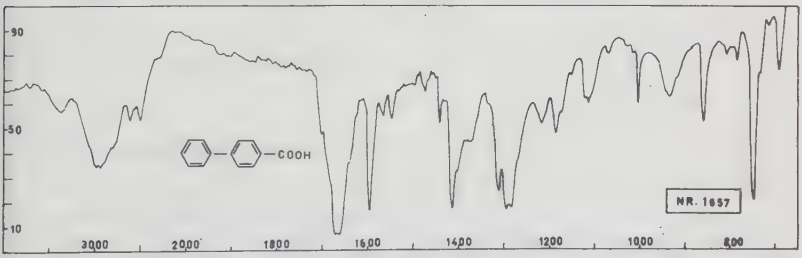
Einwaage:	4,755 mg	gef.:	13,453 mg CO_2	2,954 mg H_2O
gef.:	77,21 % C	6,95 % H		
ber.:	77,2o % C	6,98 % H	für $C_{13}H_{14}O_2$	(MG 2o2,25)

Die Säure entfärbt sodaalkalische Kaliumpermanganatlösung augenblicklich in der Kälte. Chromatographisch verhält sie sich wie eine

Diphenylmonocarbonsäure. (PC I, Nr. 2 , S. 63). Die chemischen und physikalischen Eigenschaften stimmen mit den in der Literatur[89] für die 4-Phenylcyclohexen-3-carbonsäure-1 genannten überein. (Fp. 156 - 158°C).

Das IR-Spektrum dieser Säure (Nr. 1659) zeigt die charakteristischen Banden der Diphenylcarbonsäure-4 (Nr. 1657); neben den aromatischen Absorptionsbanden erscheinen in Nr. 1659 bei 2924 cm^{-1} und 2850 cm^{-1} auch C-H-Valenzschwingungen aliphatischer CH_2-Gruppen:





Zur Untersuchung auf rein aromatische Anteile oxidiert man 0,2 g der Säure 15 Stunden mit überschüssiger sodaalkalischer Permanganatlösung in der Kälte. Aromatische Carbonsäuren werden unter diesen Bedingen vom Oxidationsreagenz nicht angegriffen. Man erhitzt zur Vervollständigung der Oxidation kurz zum Sieden, säuert mit 2n Schwefelsäure an und löst den gebildeten Braunstein durch Zugabe von Natriumsulfit. Nach dem Verkochen des SO_2 erhält man durch Ätherextraktion etwa 10 mg Diphenylcarbonsäure-4; Fp. 216°C (theoretisch). Nach

B. Rassow[90] könnte eine solch geringe Menge dieser Säure auch im Verlauf der Oxidation durch Rearomatisierung entstanden sein.

Aus dem Filtrat der Ammoniumsalzfällung erhält man beim Ansäuern 2,8 g farblosen Säureniederschlag, der abgesaugt wird. Durch Sublimation bei 80°C und 13 Torr gewinnt man daraus 2,6 g Benzoesäure, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser bei 119°C schmilzt; der Mischschmelzpunkt mit der authentischen Verbindung zeigt keine Depression. Der Methylester ist gaschromatographisch einheitlich (Methode GC_1).
Durch Ausschütteln des Filtrats der Säurefällung mit wenig Äther und aus Fraktion SI_2 (Seite 64) isoliert man zusätzlich noch 0,3 g Benzoesäure. Insgesamt werden also 2,9 g (16,2 Mol%) der eingesetzten Benzoesäure zurückgewonnen.

PC II, Nr.1 und 3 (vgl. nächste Seite) zeigt die papierchromatographische Untersuchung des Sublimationsrückstands (0,2 g). Mit Hilfe von Vergleichssubstanzen lassen sich darin folgende Säuren identifizieren:

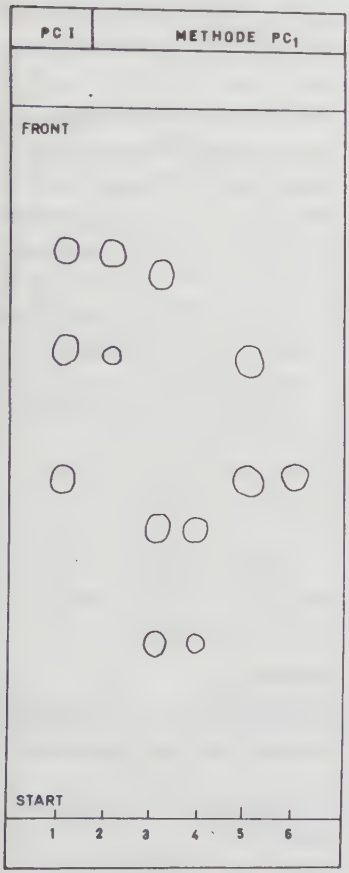
Nr. 3: Diphenylcarbonsäure-4 (s. oben), Benzoesäure, o-Phthalsäure oder Isophthalsäure (keine Unterscheidung nach dieser Methode), Terephthalsäure und eine Benzoltricarbonsäure. (Die Säuren sind in der Reihenfolge abnehmender R_F-Werte genannt).

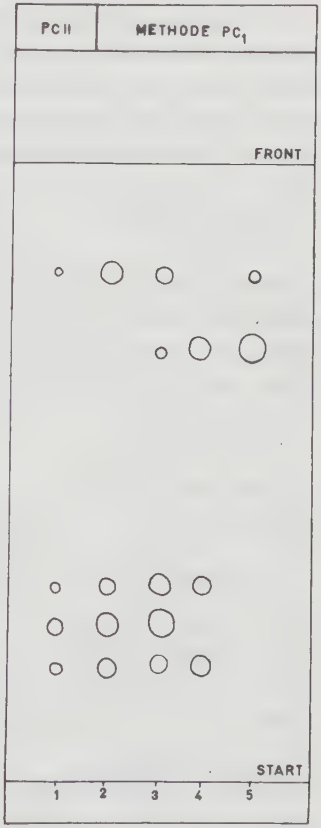
Das Filtrat der Benzoesäurefällung enthält noch Ameisensäure und wenig Oxalsäure. Letztere wird in Form des Schwerlöslichen Ca-Salzes abgetrennt (< 1 %). Die quantitative Bestimmung der Ameisensäure[88] erfolgt durch Wasserdampfdestillation aus der schwefelsauren wäßrigen Lösung in eine mit 50 ml 0,1n Natronlauge beschickte Vorlage und Titration des Laugenüberschusses mit 0,1n Salzsäure gegen Phenolphthalein:

Verbrauch 0,1n HCl: 21,1 ml Verbrauch 0,1n NaOH: 28,9 ml
das entspricht 2,9 mMol einer einbasischen Säure.

Aus der angesäuerten Titrationslösung läßt sich die Ameisensäure mit Äther im Ku-St. extrahieren. Der erhaltene p-Bromphenacylester schmilzt bei 135°C(theoretisch).

Die beiden Papierchromatogramme PC I ind PC II (Methode PC_1, S. 5o) zeigen den Nachweis der Säuren aus Fraktion SI_1. Die Vergleichssäuren sind in der Reihenfolge abnehmender R_F-Werte genannt:





1) Diphenylcarbonsäure-4, Benzoesäure, Diphensäure;
2) NH_4-Salzfällung, Rohprod.;
3) Diphenylcarbonsäure-2, Diphenyldicarbonsäure-4,4', Terephthalsäure;
4) SII (Seite 68);
5) Benzoesäure, Ameisensäure;
6) SI_1 (Ameisensäure);

1) Subl.-Rückstand;
2) Diphenylcarbonsäure-4, o-Phthalsäure, Terephthalsäure, Trimesinsäure;
3) wie 1), doppelte Menge;
4) Benzoesäure, Isophthalsäure, Trimellithsäure;
5) SI_1 (Benzoesäure-Rohprod.);

Fraktion SI_2:

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation enthält die nichtflüchtigen löslichen und unlöslichen Säuren. Man saugt ab und zieht den hellbraunen Niederschlag dreimal mit je 1oo ml heißem Wasser aus. Unlöslich bleiben 8,2 g (Fraktion SII).
Die vereinigten wäßrigen Auszüge (Fraktion SI_2) werden 4o Stunden im Ku-St. mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Entfernen des Äthers erhält man 3,7 g eines gelbbraunen viskosen Säuregemisches. Die dünnschichtchromatographische Voruntersuchung macht die Anwesenheit von Benzolpolycarbonsäuren wahrscheinlich.
Das Säurerohprodukt wird in ätherischer Lösung mit überschüssigem Diazomethan verestert und mit dem die gleichen Säuren enthaltenden Esterrückstand SII_3 (1,2 g; Seite 7o) vereinigt. Das nach dem Entfernen des Äthers erhaltene Öl wird fraktioniert destilliert:

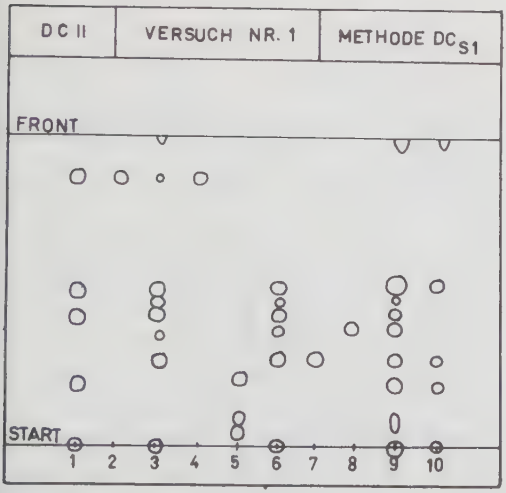
1)	$Kp._{14}$ 6o°C	o,o5 g	farblose, leicht flüchtige Kristalle; Fp. 52 - 54°C
2)	$Kp._{14}$ 85°C	o,1 g	farblose Flüssigkeit
3)	$Kp._{o,o2}$ 9o - 11o°C	o,3 g	gelbliches Öl mit farblosen Kristallen
4)	$Kp._{o,o2}$ 124- 135°C	2,1 g	gelbes Öl
5)	$Kp._{o,o2}$ 18o- 195°C	1,o g	gelbbraunes Öl, das in der Vorlage teilweise erstarrt
6)	Dest.-Rückstand:	1,8 g	zähes braunes Harz mit festen Bestandteilen

Destillat 1) wird gaschromatographisch (Methode GC_1) als Oxalsäuredimethylester erkannt. Ein Mischschmelzpunkt mit der Vergleichssubstanz (Fp. 53 - 54°C) zeigt keine Depression.

Die nähere Untersuchung der übrigen Esterfraktionen erfolgt mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie (DC II und DC III, S. 52). Dazu werden die Ester mit alkoholischer Kalilauge verseift und die Säuren durch Ätherextraktion isoliert:

Destillat 2) besteht aus Benzoesäuremethylester (DC II, Nr. 2).

Aus Destillat 3) gewinnt man o,12 g eines Säuregemisches, das soda-alkalische Permanganatlösung in der Kälte entfärbt (teilhydrierte Anteile). Chromatographisch werden folgende Säuren darin identifiziert (DC II, Nr. 9 und 1o):
Terephthalsäure (Hauptprodukt), wenig Isophthalsäure, o-Phthalsäure und eine Benzoltricarbonsäure; vermutlich sind auch zwei teilhydrierte Terephthalsäuren anwesend (9_5 und 9_6); bei der Säure 9_3 handelt es sich wahrscheinlich um eine andere teilhydrierte Benzoldicarbonsäure.



Erläuterungen zu DC II:

1) Benzoesäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, o-Phthalsäure;
2) SI_2, Destillat 2);
3) SII_2, Subl.-Rohprod., vgl. S. 7o ;
4) SI_1, wie PC II Nr.5;
5) Trimesinsäure, Trimellithsäure, Hemimellithsäure;
6) wie 3), umkrist.;
7) Dihydroterephthalsäure;
8) Tetrahydro- " ;
9) SI_2, Destillat 3);
1o) wie 9), halbe Menge;

Auch hier sind die Vergleichssäuren in der Reihenfolge abnehmender R_F-Werte genannt.

Wie die Diphenylmonocarbonsäuren in diesem System wandert auch in Nr.9 eine Säure mit der Front. Beim Versetzen des Säuregemisches aus Destillat 3) mit wäßriger Ammoniaklösung erhält man o,o5 g farblosen Niederschlag. Die daraus gewonnene Säure verhält sich papierchromatographisch wie Diphenylcarbonsäure-4; ihr IR-Spektrum ist identisch mit der Aufnahme Nr. 1659 (Seite 61).

Destillat 4)

Bestimmung des Esteräquivalentgewichts:[91]

o,724 g des Esters werden mit 3o ml o,5n alkoholischer Kalilauge (Faktor: o,9398) unter CO_2-Ausschluß 2 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. (Die Lösung färbt sich vorübergehend rotbraun, besitzt am Ende jedoch wieder eine schwach gelbe Farbe). Der Laugenüberschuß wird mit o,5n Salzsäure gegen Phenolphthalein zurücktitriert.

Verbrauch o,5n HCl: 11,24 ml
Verbrauch o,5n KOH: 16,95 ml

$$\text{Äquivalentgewicht:} \quad \frac{o{,}724 \cdot 56{,}1o4}{16{,}95 \cdot o{,}o28o5} = 85{,}4.$$

Das Äquivalentgewicht der Benzoldicarbonsäuredimethylester beträgt 97,1, das der Benzoltricarbonsäuretrimethylester 84,1 und das der Benzoltetracarbonsäuretetramethylester 77,5.

Der gefundene Wert liegt in der Nähe der Benzoltricarbonsäureester. Die Gegenwart teilhydrierter Säuren (positive Permanganatprobe, Farberscheinungen bei der Verseifung) sowie die Anwesenheit von Benzoldicarbonsäuren erklären die Abweichung nach oben.
Im DC III, Nr.1) erscheint als Hauptbestandteil Trimellithsäure; außerdem sind identifizierbar: Terephthalsäure, o-Phthalsäure und Trimesinsäure. Die beiden unbekannten Säuren 1_2 und 1_4 werden durch die in üblicher Weise ausgeführte Permanganatoxidation entfernt (vgl. DC III, Nr.2).

Zur Abtrennung der Trimellithsäure zieht man das Säurerohprodukt aus Destillat 4) (1,8 g) mit 3o ml heißem Wasser aus; unlöslich bleiben ca, o,1 g, hauptsächlich Terephthalsäure. Die Säuren des wäßrigen Auszugs werden mit Kaliumpermanganat oxidiert , der nicht oxidierbare Anteil anschließend durch Ätherextraktion (Ku-St.) zurückgewonnen. Nach Entfernung des Äthers hinterbleibt ein schwach gelbes Produkt, das beim Erhitzen bei etwa 2oo°C Wasser abspaltet und eine glasige Schmelze bildet. Durch dreimalige fraktionierte Sublimation bei 18o - 19o°C und 14 Torr erhält man daraus o,1 g farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 161°C; Trimellithsäureanhydrid schmilzt bei 162 - 163°C.

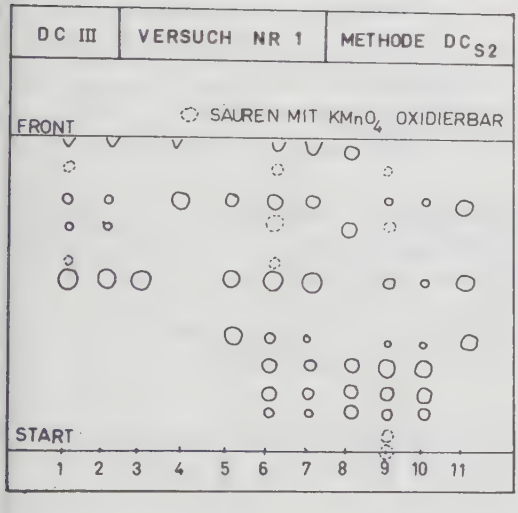
C,H-Bestimmung des Sublimats:

Einwaage: 4,716 mg gef.: 9,757 mg CO_2 o,963 mg H_2O

gef.: 56,46 % C 2,28 % H

ber.: 56,26 % C 2,1o % H für $C_9H_4O_5$ (MG 192,13)

DC III, Nr.3 zeigt den Nachweis der aus dem Anhydrid zurückgewonnenen Trimellithsäure.
Als Sublimationsrückstand erhält man 2o mg eines braunen Produkts, in dem Trimesinsäure nachgewiesen werden kann (DC III, Nr.4).



Erläuterungen zu DC III

1) SI_2, Destillat 4,Rohpr.;
2) wie 1), oxidiert;
3) wie 2), Sublimat;
4) wie 2), Subl.-Rückst.;
5) Trimesinsäure, Trimellithsäure, Hemimellithsäure;
6) SI_2,Dest.5), Rohprod.;
7) wie 6), oxidiert;
8) Terephthalsäure, o-Phthalsäure, Mellophansäure, Pyromellithsäure, Prehnitsäure;
9) SI_2,Dest.-Rück., Rohpr.;
1o) wie 9), oxidiert;
11) wie 5)

In grundsätzlich gleicher Weise erfolgt die Aufarbeitung von Destillat 5). Außer den bereits bei Destillat 4) genannten Säuren sind identifizierbar: Hemimellithsäure und die drei isomeren Benzoltetracarbonsäuren. Trimellithsäure ist auch hier das Hauptprodukt (vgl. DC III, Nr. 6 und 7).

Der Destillationsrückstand enthält größere Mengen kohliger Zersetzungsprodukte. Nach der Esterverseifung isoliert man o,6 g

klebriges braunes Säurerohprodukt, das eine positive Permanganatprobe gibt. Durch mehrmaliges Ausziehen mit wenigen ml Benzol können die braunen Verunreinigungen teilweise entfernt werden; zurück bleibt ein gelbbraunes viskoses Säuregemisch. Im DC III, Nr.9 und 1o erkennt man als Hauptkomponenten die drei Benzoltetracarbonsäuren. Am Start bleiben zwei Säuren zurück, die nicht identifiziert werden können. Möglicherweise handelt es sich dabei um Benzolpentacarbonsäure und Mellithsäure (s. S. 111).

Fraktion SII:

Der getrocknete Säureniederschlag der Fraktion SII (S. 64) wird staubfein zerrieben, mit 2oo ml Äther überschichtet und nach Zugabe von 2o ml abs. Methanol mit überschüssiger ätherischer Diazomethanlösung unter häufigem Umschütteln verestert. Man läßt über Nacht stehen, zieht den Äther ab und extrahiert den Rückstand solang mit heißem Methanol bis nichts mehr in Lösung geht; unlöslich bleibt o,3 g braunes Produkt, in dem keine Verbindungen identifiziert werden können.
Beim Einengen der vereinigten methanolischen Lösungen kristallisieren 2,7 g eines farblosen Esters aus, der nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 2o4 - 2o8°C schmilzt (SII_1).

Bestimmung des Äquivalentgewichts: o,277 g SII_1 werden mit 15 ml einer o,5n alkoholischen Kalilauge (Faktor: 1,o68) in der bereits beschriebenen Weise verseift.

Titration: Verbrauch o,5n HCl: 11,76 ml
Verbrauch o,5n KOH: 4,13 ml

$$\text{Äquivalentgewicht: } \frac{o{,}277 \cdot 56{,}1o4}{4{,}13 \cdot o{,}o28o5} = 134{,}2.$$

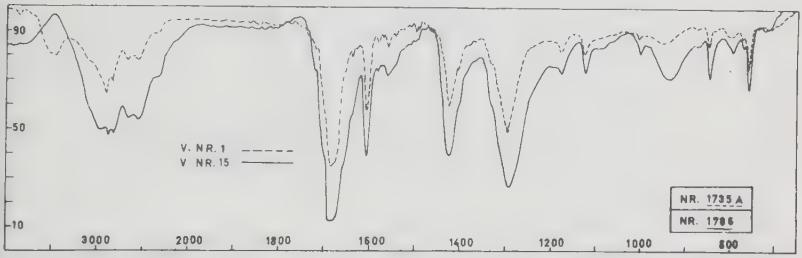
Das Äquivalentgewicht für einen Diphenyldicarbonsäuredimethylester beträgt 135,1. Diphenyldicarbonsäuredimethylester-4,4' schmilzt bei 21o - 212°C.

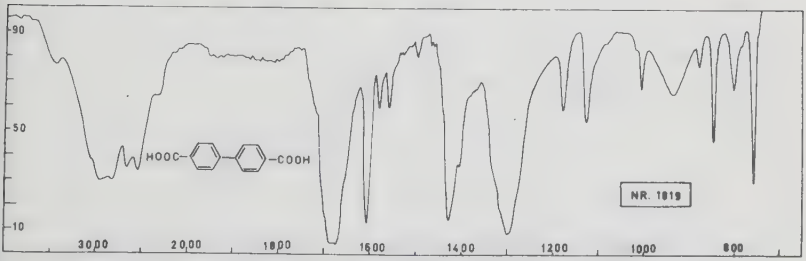
Die durch Verseifen von SII_1 erhaltene amorphe Säure ist in den meisten organ. Lösungsmitteln nahezu unlöslich, schmilzt nicht und entfärbt sodaalkalische Permanganatlösung in der Kälte. Chromatographisch verhält sie sich wie die Diphenyldicarbonsäure-4,4'(PC I Nr.4, S. 63).

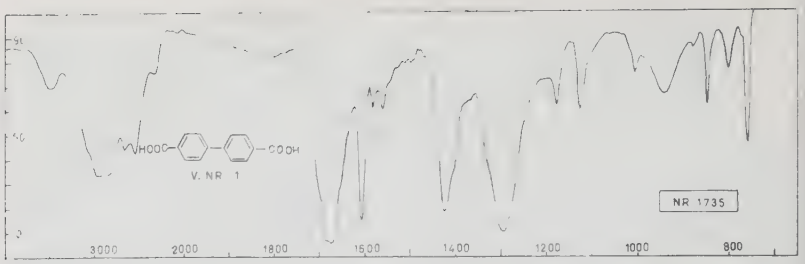
Durch Extraktion mit siedendem Methanol erhält man daraus 1,5 mg einer gelbgrünen Verbindung, deren IR-Spektrum (Aufnahme Nr.1735A) die charakteristischen Banden der Diphenyldicarbonsäure-4,4' (Nr. 1819) enthält. Die Absorption des aromatischen Systems dieser Säure ist abgeschwächt und bei 2930 cm^{-1} und 2850 cm^{-1} sind aliphatische CH_2-Valenzschwingungen zu erkennen. Die gleiche Säure wird auch in Versuch Nr. 15 gebildet (Aufnahme Nr. 1786); eine eingehendere Erörterung erfolgt auf Seite 80 .
Zur Entfernung der teilhydrierten Anteile oxidiert man die Säuren aus SII_1 bis zur bleibenden Permanganatfarbe. Etwa 90 Prozent der ursprünglichen Menge werden unverändert zurückgewonnen; das IR-Spektrum (Nr. 1735) ist identisch mit dem der Vergleichssäure (Nr. 1819).

C,H-Bestimmung des Dimethylesters:

Einwaage:	4,421 mg	gef.:	11,459 mg CO_2	2,139 mg H_2O
gef.:	70,95 % C		5,43 % H	
ber.:	71,10 % C		5,22 % H	für $C_{16}H_{14}O_4$ (MG 270,27)







Beim weiteren Einengen der methanol. Esterlösung SII kristallisieren nochmals o,7 g des relativ schwerlöslichen Esters SII_1 aus. Gesamtmenge an SII_1: 3,4 g (o,o12 Mol; 16,4 Mol-%).

Fraktion SII_2: Nachdem das Lösungsmittel beinahe vollständig entfernt wurde, erhält man aus der Mutterlauge beim Abkühlen (Eis-Kochsalzmischung) eine weitere Kristallfraktion: o,4 g gelbe Prismen; Fp. 7o - 125°C (Sublimation).
Zur Abtrennung weiterer Anteile dieser Fraktion überführt man die restliche Lösung in eine Sublimationsbirne. Beim Erhitzen im Vakuum entweicht zunächst das Methanol, bei 8o°C und 12 Torr sublimieren 1,3 g schmierige gelbe Kristalle. Beide Fraktionen werden vereinigt (SII_2) und aus Methanol umkristallisiert: o,8 g farblose Prismen; Fp. 12o - 13o°C.
(Der braune harzige Sublimationsrückstand, SII_3, wird zusammen mit Fraktion SI_2 aufgearbeitet; vgl. S. o4).

Bestimmung des Aquivalentgewichts:
o,2o2 g SII_2 werden mit 15 ml äthanolischer Kalilauge (Faktor: 1,o68) wie üblich verseift; die Lösung färbt sich vorübergehend braun.

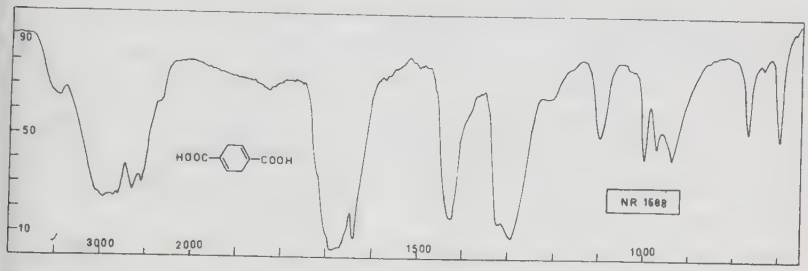
Titration: Verbrauch o,5n HCl: 11,98 ml
Verbrauch o,5n KOH: 4,o4 ml

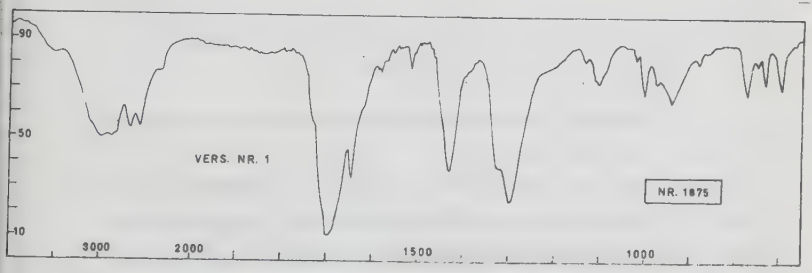
$$\text{Äquivalentgewicht:} \quad \frac{o{,}2o2 \cdot 56{,}1o4}{4{,}o4 \cdot o{,}o28o5} = 99{,}8.$$

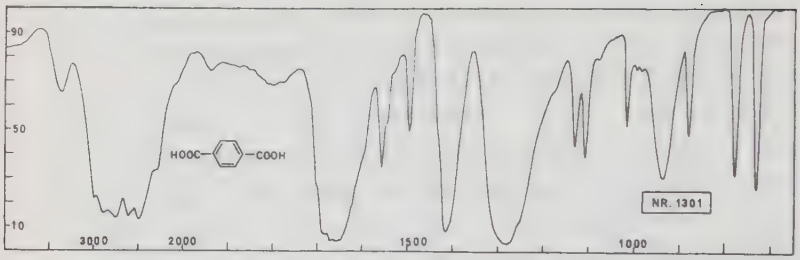
Das Aquivalentgewicht für einen Benzoldicarbonsäuredimethylester Beträgt 97,1.

Man entfernt den Alkohol aus der alkalischen Titrationslösung im Rot.-Verd. und erhält beim Ansäuern mit verd. Salzsäure einen farblosen Säureniederschlag, der sodaalkalische Permanganatlösung in der Kälte entfärbt. Dünnschichtchromatographisch (DC II Nr. 6) sind Terephthalsäure (6_1) und Isopthalsäure (6_3) identifizierbar.

Die Isophthalsäure wird mit Methanol extrahiert, der Rückstand (Hauptmenge) aus Wasser umkristallisiert. Dabei tritt der für teilhydrierte Terephthalsäuren typische Geruch nach Schweiß auf. Im IR-Spektrum des am leichtesten in Wasser löslichen Anteils (Aufnahme Nr. 1875) sind alle Absorptionsbanden der Terephthalsäure (Nr. 1301) vorhanden; zusätzlich erkennt man aber auch Banden der 2,5-Dihydroterephthalsäure (IR-Spektrum Nr. 1688): z.B. bei 1639 cm^{-1} die charakteristische C=C-Valenzschwingung der zur Carboxylgruppe konjugierten C=C-Doppelbindung.
(Alle IR-Spektren wurden mit dem Doppelstrahlmonochromator Leitz 86 unter Verwendung von KBr-Preßlingen aufgenommen; Abszisse: cm^{-1}, Ordinate: Prozent Durchlässigkeit).







2) Umsetzungen bei 75°C (Versuche Nr. 2, 3 und 4)

24 g Kaliumbenzoat werden mit 5,9 g Kalium o,5, 12 bzw. 34 Stunden unter Stickstoffatmosphäre auf 75°C erhitzt. Innerhalb weniger Minuten wird das Metall vollständig vom Kaliumsalz aufgenommen, das Reaktionsgemisch färbt sich dabei dunkelviolett. Benzol wird während der Umsetzung nicht in Freiheit gesetzt.

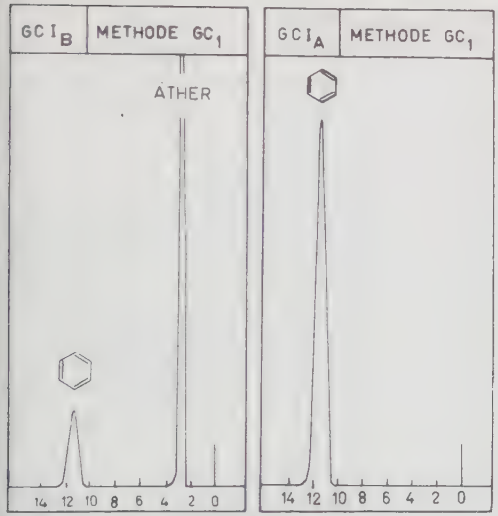
Bei der Hydrolyse mißt man folgende Wasserstoffvolumina:

	$l_{gem.}$ (NB)	$l_{theoret.}$
Versuch Nr. 2	1,2	1,7
Versuch Nr. 3	o,4	1,7
Versuch Nr. 4	o,3	1,7

(Die experimentell ermittelten Werte sind auf Normalbedingungen (NB) umgerechnet; die theoretischen Werte beziehen sich auf die Reaktion: $K + H_2O \longrightarrow KOH + 1/2\ H_2$).

Versuch Nr.3: Am Beispiel dieses Versuchs sei die Aufarbeitung des Reaktionsprodukts geschildert:
Die alkalische Reaktionslösung wird im Ku-St. mit Äther extrahiert, der Ätherextrakt getrocknet und über eine 3o cm Spiegelkolonne weitgehend vom Lösungsmittel befreit. Als Rückstand erhält man ca. 3 ml einer gelben Lösung mit festem Bodenkörper. (Fraktion N).

Den gaschromatographischen Benzolnachweis gibt GC I_B wieder:



Chromatographierbedingungen:

Methode: GC_1 (S. 54)
Säule: 2 m Siliconöl auf Kieselgur;
Temperatur: 90°C
Druck: 0,6 Atm.
Strömung: 97 ml/min., (7,2)
R_t (Benzol): 11,4 min.;
Menge: GC I_A: 1,0 µl; E = 32
GC I_B: 10.0 µl; E = 8
(E = Detektorempfindlichkeit)

Geschätzte Benzolmenge:
GC I_B : ca. 2 mMol.

Nach dem Abdunsten des Athers und des Benzols verbleiben 0,5 g eines schmierigen gelben Produkts, in dem Diphenyl und o-Terphenyl nachgewiesen werden können (DC I, Nr. 10; Seite 59). Die anderen Bestandteile lassen sich auf Grund ihrer R_F-Werte und UV-Fluoreszenzfarben nicht eindeutig in die Polyphenylreihe einordnen; wahrscheinlich handelt es sich um teilhydrierte Produkte.

Säuren:

Beim Ansäuern der alkalischen Extraktionslösung mit 2n Schwefelsäure entsteht ein schwach gelber voluminöser Niederschlag von intensivem Geruch nach Buttersäure. Man schüttelt dreimal mit je 50 ml Äther aus und isoliert den unlöslichen Rückstand aus der wäßrigen Phase: 0, 4 g, Fraktion SII.
Die ätherische Säurelösung (Fraktion SI) wird getrocknet und in der bereits beschriebenen Weise mit Diazomethan verestert.

Nach dem Abziehen des Athers destilliert man das Methylestergemisch unter Stickstoff über eine 15 cm Vigreuxkolonne:

1) $Kp._{12}$ 74 - 76°C 2,3 g schwach gelbe Flüssigkeit

2) $Kp._{12}$ 76 - 78°C 1o,1 g " " "

3) $Kp._{12}$ 79 - 84°C 3,3 g farblose Flüssigkeit

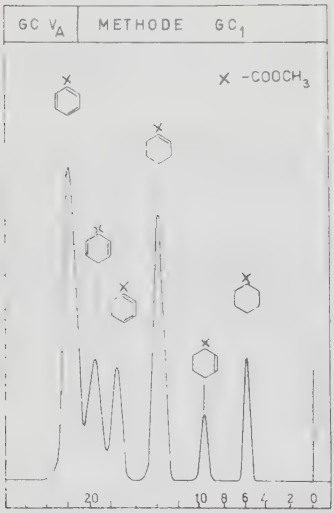
weitere Destillation ohne Kolonne:

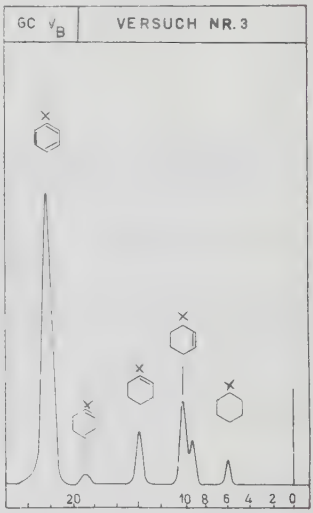
4) $Kp._{o,o2}$ 85°C o,1 g farblose Kristalle

5) $Kp._{o,o2}$ 122 - 135°C o,2 g gelbes Öl

Destillationsrückstand: o,3 g zähes braunes Harz

Gaschromatographischer Nachweis von Benzoesäure und teilhydrierten Benzoesäuren in den Esterfraktionen 1), 2) und 3):





Methode: GC_1 (S. 54)
Säule: 2 m Hexacyanäthylsorbit auf Kieselgur;
Temperatur: 12o°C;
Druck: o,3 Atm.;
Strömung: 95 ml/Min.

GC V_A: 5 µl Vergl.-Gemisch (E 4);

GC V_B: 2 µl Destillat 1 (E 2);

R_t Benzoesäuremethylester: 22,3 Min.;

Die Chromatogramme von Destillat 2) und 3) unterscheiden sich nicht wesentlich von GC V_B: die Anteile der teilhydrierten Säuren sind

darin geringer.

Eine ähnliche Zusammensetzung zeigen die entsprechenden Fraktionen der anderen, bei Temperaturen unter 1oo°C durchgeführten Umsetzungen (Versuche Nr. 4, 12, 13 und 15); dagegen lassen sich in den Versuchen bei höherer Temperatur entweder gar keine oder nur sehr kleine Mengen teilhydrierter Benzoesäuren nachweisen. Ausnahmen bilden die Versuche Nr. 17 (Dikalium-o-phthalat) und Nr. 19 (Dikaliumisophthalat): obwohl bei höhereren Temperaturen gearbeitet wird, ist der Anteil der teilhydrierten Benzoesäuren relativ hoch (Seite 1o2).

Bei der gaschromatographischen Untersuchung dieser Methylestergemische werden unter verschiedenen Bedingungen vier verschiedenartige Trennsäulen verwendet: 2 m Hexacyanäthylsorbit, 2 m Didecylp hthalat, 2 m "Emulphor O" und 2 m Siliconöl (jeweils 2o % auf Kieselgur).
Als Vergleichssubstanzen dienen die Methylester von sechs der insgesamt neun möglichen Dihydro-, Tetrahydro- und Hexahydrobenzoesäuren.
Die Gemische sind nur begrenzt haltbar.

Die Ester der übrigen Fraktionen werden verseift und die daraus durch Ätherextraktion erhaltenen Säuren mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie untersucht. (Methoden DC S_1 und DC S_2):

In Destillat 4) werden identifiziert (DC VI Nr.2, Seite 79): Benzoesäure (2_2), Terephthalsäure (2_5), wahrscheinlich Isophthalsäure (2_6) und eine Benzoltricarbonsäure (2_7);
Destillat 5) - DC VII Nr.2, Seite - enthält Terephthalsäure (2_1) und Trimellithsäure (2_3); die übrigen Säuren können nicht identifiziert werden.
Im Destillationsrückstand (DC VII Nr. 3) befinden sich u.a. Trimellithsäure (3_5) und Mellophansäure (3_7).

Die Zahl der unbekannten Säuren ist hier besonders groß; die Säureflecken sind häufig nicht scharf begrenzt. Vermutlich sind beide Erscheinugen auf die Gegenwart größerer Mengen teilhydrierter Säuren zurückzuführen. Das Ergebnis der Permanganatoxidation bestätigt diese Deutung.

<u>Säurefraktion SII:</u> Aus dem Säurerohprodukt isoliert man nach der Veresterung mit Diazomethan o,6 g eines bei 19o - 198°C schmelzenden Esters. Das Schmelzintervall ist nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol unverändert. Nach dem Verseifen erhält man Diphenyldicarbonsäure-4,4', die ca. 2o % teilhydrierte Anteile enthält (Per-

manganatoxidation).

Versuch zur Isolierung des teilhydrierten Esteranteils: Man löst o,1 g des Esterrohprodukts in Benzol und chromatographiert an einer 4o cm Aluminiumoxidsäule (Al_2O_3 "Woelm" neutral, Akt.-Stufe II). Man beobachtet anfangs die Ausbildung mehrerer scharf begrenzter Zonen verschiedenfarbiger UV-Fluoreszenzen. Mit fortschreitender Chromatographiedauer wird die Abgrenzung undeutlicher: vor dem Hauptanteil (intensiv blau im UV) wandert eine im UV fahlblaue Substanz; dazwischen befindet sich eine nicht fluoreszierende gelbe Zone. Die drei Fraktionen werden getrennt aufgefangen:

Fraktion1) enthält ca. 1o mg Diphenyl; Fp. 69°C; fahlblaue UV-Fluoreszenz.

Fraktion2) besteht aus etwa 1o mg eines gelben Öls, in dem sich keine bekannten Verbindungen nachweisen lassen.

Fraktion3) liefert 7o mg des reinen Diphenyldicarbonsäuredimethylesters-4,4', der nach dem Umkristallisieren aus Methanol scharf bei 2o9°C schmilzt; ein Mischschmelzpunkt mit der reinen Verbindung zeigt keine Depression.

C,H-Bestimmung:

Einwaage: 2,oo6 mg CO_2: 1o,676 mg H_2O: 4,o88 mg

gef.: 71,27 % C 5,4o % H

ber.: 71,1o % C 5,22 % H für $C_{16}H_{14}O_4$ (MG 27o,27

Bei den Verbindungen der Fraktionen 1) und 2) handelt es sich vermutlich um Zersetzungsprodukte, die durch Reaktion mit dem Adsorbens entstanden sind. (Die Anwesenheit von Diphenyl im Ausgangsprodukt kann mit Sicherheit ausgeschlossen werden).

Aus der Mutterlauge der Esterfraktion SII erhält man nach dem Entfernen des Lösungsmittels durch Sublimation bei 8o°C und 12 Torr o,15 g farblose Kristalle; Fp. 13o°C (unscharf). Die daraus durch Verseifen gewonnene Terephthalsäure enthält teilhydrierte Bestandteile (DC VI Nr. 3; Seite 79).

VII. Umsetzung von Casiumbenzoat mit met. Cäsium. (Versuch Nr. 15)

25,6 g (o,1oMol) Casiumbenzoat und 14,7 g (o,11 Mol) met. Cäsium werden in der üblichen Weise 8o Stunden unter Stickstoff bei 3o°C umgesetzt. Die gelbe Farbe des Metalls verschwindet rasch, das Gemisch färbt sich zunächst braun, später schwarz.
In der angeschlossenen Kühlspirale (in Aceton/Trockeneis) beginnen sich nach etwa 24 Stunden farblose Kriställchen abzuscheiden; nach beendeter Reaktion isoliert man o,15g Benzol(1,9 mMol).

Das Reaktionsprodukt wird mit 1oo ml trockenem n-Hexan überschichtet und durch vorsichtiges Zutropfen von Methanol zersetzt; dabei entstehen 17o ml Wasserstoff.

In der Fraktion der Neutralstoffe lassen sich geringe Mengen Benzol und Diphenyl nachweisen; ähnlich wie in Versuch Nr. 3 (Seite72) können auch hier teilhydrierte Polyphenyle wahrscheinlich gemacht werden. Gesamtausbeute Fraktion N: o,6 g.

Aufarbeitung der Säuren:

In Analogie zu Versuch Nr. 3 trennt man den durch Ansäuern der alkalischen Extraktionslösung erhaltenen farblosen Säureniederschlag in eine ätherlösliche Fraktion (SI) und in einen unlöslichen Anteil (1,o g; Fraktion SII).

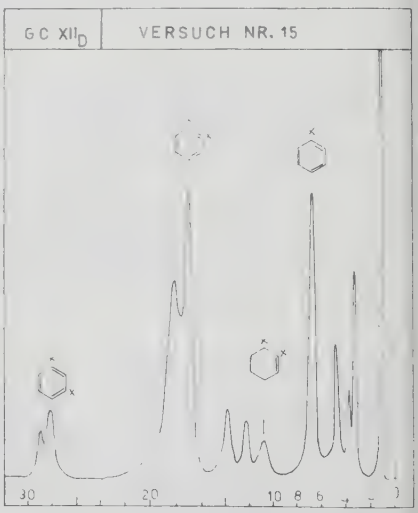
Destillation der Methylester aus Fraktion SI (15 cm Vigreuxkolonne):

1) $Kp._{14}$ 78 - 8o°C	1o,5 g	schwach gelbe Flüssigkeit
2) $Kp._{14}$ 8o - 82°C	o,9 g	farblose Flüssigkeit
3) $Kp._{14}$ 13o°C	o,15 g	farblose Flüssigkeit mit festen Anteilen
ohne Kolonne:		
4) $Kp._{o,o1}$ 13o - 15o°C	o,2 g	gelbes Öl
Destillationsrückstand:	o,3 g	viskoses gelbes Öl, teilweise kristallin

Destillat 1) enthält die Methylester von Benzoesäure (Hauptprodukt)

sowie von Dihydro-, Tetrahydro- und Hexahydrobenzoesäuren. Destillat 2) unterscheidet sich davon nicht wesentlich. Nachweismethode: GC_1. Gesamtmenge: 11,5 g (o,o84 Mol: 84 %).

In Destillat 3) lassen sich neben Benzoesauremethylester auch die Dimethylester der Δ^2-Tetrahydrophthalsäure, der o-Phthalsäure sowie der Isophthalsäure nachweisen:



Methode: GC_2
Säule: 2 m Apiezon L auf Glasbeats (Belegung 1 %)
Temperatur: 115°C (Säule)
2oo°C (Einspritzblock)
Strömung: 15 ml/Min.

GC XII$_A$: o,2 µl Vergl.-Gem. (E 3oo)

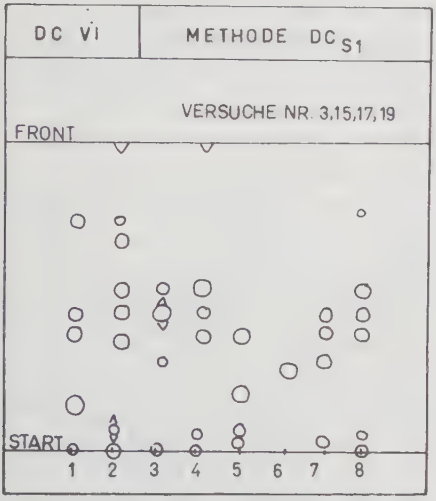
GC XII$_D$: o,3 µl Destillat 3) (E 1oo; ab 26 Min. E 3o)

(E = Detektorempfindlichkeit)

Vier der nach 1o - 3o Minuten erscheinenden Ester können in GC XII$_D$ nicht identifiziert werden.

Die Ester aus Destillat 4) und dem Destillationsrückstand werden verseift und die daraus erhaltenen Säuren dünnschichtchromatogra-

phisch untersucht: DC VI Nr.3, 4 und 8.
In Nr.4 sind folgende Carbonsauren nachweisbar: Terephthalsäure (4_3), Isophthalsäure (4_4) und Trimellithsäure (4_5).



Erläuterungen zu DC VI:

1) Benzoesäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, o-Phthalsäure, Terephthalsäure;
2) V.-Nr.3, Dest.4); S. 74 ;
3) V.-Nr.15, Destillat 4);
4) " " , Dest.-Rückst.;
5) Isophthalsäure, Trimesinsäure, Trimellithsäure, Hemimellithsäure;
6) V.-Nr.19, SII_3 (S.113);
7) " 17, SII (S.107);
8) wie 4);

Die Vergleichssäuren sind in der Reihenfolge abnehmender R_F-Werte genannt.

Beim mehrmaligen Ausziehen der Säurefraktion SII mit wenigen ml heißem THF gehen insgesamt 0,15 g verunreinigte Terephthalsäure in Lösung. Der hellgrüne Rückstand wird aus DMF/Wasser/Methanol (wie 10 : 1 : 1) umkristallisiert; er entfärbt sodaalkalische Permanganatlösung spontan in der Kälte. Das IR-Spektrum (Aufnahme Nr. 1786, Seite 69) zeigt die charakteristischen Banden der Diphenyldicarbonsäure-4,4' und ist identisch mit dem der aus Versuch Nr. 1 isolierten teilhydrierten Säure (Spektrum Nr. 1735A).
Der Dimethylester dieser Säure ist farblos und schmilzt nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 204 - 207°C (unscharf); durch weiteres Umkristallisieren ändert sich der Schmelzpunkt nicht mehr.

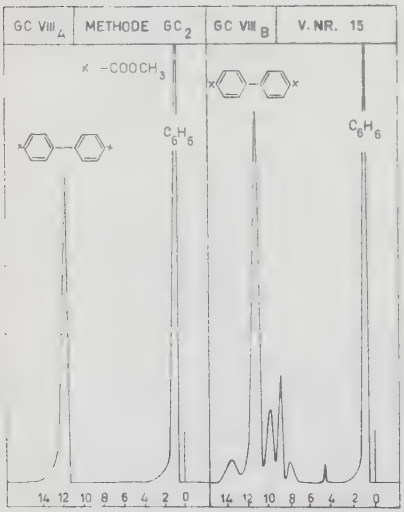
C,H-Bestimmung:

Einwaage: 4,132 mg gef.: 10,694 mg CO_2 . 2,070 mg H_2O

gef.: 7o,63 % C 5,6o % H

ber.: 7o,57 % C 5,92 % H für $C_{16}H_{16}O_4$ (MG 272,28)

Die ermittelten Analysenwerte entsprechen einem Dihydrodiphenyldicarbonsäuredimethylester ziemlich gut; auch das IR-Spektrum der Säure gestattet diese Interpretation. Den Nachweis der Einheitlichkeit des Esters sollte die gaschromatographische Untersuchung erbringen. Überraschenderweise erscheinen aber in GC $VIII_B$ fünf verschiedene Verbindungen, von denen der aromatische Körper (11,8 Min.) das Hauptprodukt darstellt:



Chromatographierbedingungen:

Methode: GC_2

Säule: 2 m Apiezon L auf Glasperlen;

Temperatur: 225°C (Säule)
265°C (E-Block);

Strömung: 15,3 ml/Min.

GC $VIII_A$: o,2 µl Vergl.-Ester, ges. benzol. Lsg.; (E 3oo).

GC $VIII_B$: o,4 µl V.Nr.15 SII; ges. benzol. Lsg.; (E 3oo).

Unter der Voraussetzung, daß während der Chromatographie keine stofflichen Veränderungen erfolgt sind, muß man außer Dihydro- auch Tetrahydro- bzw. Hexahydroverbindungen als Komponenten des Gemisches in Betracht ziehen.

Die entsprechenden Esterfraktionen aus Versuchen, die bei 2oo° bzw. 25o°C durchgeführt wurden, bestehen im Unterschied dazu nur aus drei Einzelbestandteilen. Die aromatische Verbindung ist stets das Hauptprodukt. Vgl. GC $VIII_C$, Seite 113.

VIII. Eigenschaften und Reaktivität der primären Umsetzungsprodukte

Die bei der Umsetzung von Alkalimetallen mit Alkalibenzoaten gebildeten tiefgefärbten Verbindungen sind nur unter trockenem Stickstoff (bzw. einem anderen Inertgas) längere Zeit stabil. In organischen Lösungsmitteln, insbesondere Diäthyläther, sind sie nahezu unlöslich; dafür dürfte in erster Linie der stark polare Charakter der Carboxylatgruppe verantwortlich sein.
In trockenem Zustand entzünden sie sich sofort an der Luft und brennen (im Falle der Kaliumversuche) mit rötlichblauer Flamme.
Beim Zerlegen der Versuchsapparatur kam es einmal zu einer heftigen Explosion: das Vorlagekölbchen, das noch geringe Mengen des durch den Gasstrom mitgerissenen Reaktionsprodukts enthielt, war wenige Minuten offen an der Luft liegen geblieben.

1) Nachweis kaliumorganischer Verbindungen im Reaktionsprodukt (Gilman-Test[92]).

Man entnimmt im Stickstoffstrom in einem Glasröhrchen eine kleine Probe aus dem Reaktionsgefäß (Versuch Nr.12 und 18), überschichtet unter Luftabschluß mit 1- 2 ml trockenem Benzol und versetzt mit 1 ml einer 1%igen benzolischen Lösung von Michlers-Keton. Nach gelindem Erwärmen und kräftigem Schütteln hydrolisiert man durch allmähliche Zugabe von 1 ml Wasser. Beim Zusatz weniger Tropfen einer o,2%igen Lösung von Jod in Eisessig entsteht die für den Nachweis metallorganischer Verbindungen charakteristische blaugrüne Farbe.

2) Prüfung auf freies Kohlendioxid während der Reaktion (V. Nr. 14).

16 g Kaliumbenzoat (o,1 Mol) und 4 g Kalium (o,1 Mol) werden wie üblich 24 Stunden auf 25o°C erhitzt. An die Apparatur sind eine Kühlfalle (in Aceton/Trockeneis) und danach eine Gaswaschflasche mit ~5o ml gesättigter wäßriger Bariumhydroxidlösung angeschlossen. Während der Umsetzung wird ein trockener Stickstoffstrom langsam

durch die Apparatur geleitet. Nach beendeter Reaktion nimmt man die Kühlspirale aus dem Kältebad und spült noch so lange mit Stickstoff bis das darin abgeschiedene Benzol (1,1 g; 0,0132 Mol; 13,2 Mol%) geschmolzen ist. Die Gaswaschflasche enthält keinen Bariumcarbonatniederschlag.

3) Oxidationsversuch der metallorganischen Verbindungen.

Das Reaktionsprodukt aus Versuch Nr. 14 wird mit 50 ml trockenem n-Heptan überschichtet. Durch die Suspension saugt man mit einer Wasserstrahlpumpe bei RT einen über KOH und P_2O_5 sorgfältig getrockneten Luftstrom. Nach 10 Stunden hat sich der dunkelviolette Niederschlag nicht verändert.
Man pipettiert 10 ml der Suspension in ein 50 ml Kölbchen und hydrolisiert. Die wäßrige Lösung wird mit 2n Schwefelsäure neutralisiert, nach Zugabe von 20 ml Methanol mit wenigen Tropfen einer wäßrigen $FeCl_3$-Lösung versetzt und kräftig umgeschüttelt: negative phenolische Eisen(III)chloridreaktion.
Der im Reaktionsgefäß verbliebene Anteil des Umsetzungsprodukts wird wie üblich aufgearbeitet. Die Säurefraktion besitzt ungefähr die gleiche Zusammensetzung wie in Versuch Nr. 1. Phenolcarbonsäuren können darin nicht nachgewiesen werden.

4) Umsetzung mit Kohlendioxid (Versuch Nr.13).

16 g Kaliumbenzoat (0,1 Mol) und 4 g Kalium (0,1 Mol) werden unter den üblichen Bedingungen 20 Stunden auf 90°C erhitzt. Durch das erkaltete Reaktionsgemisch leitet man unter Rühren 48 Stunden trockenes Kohlendioxid. Da keine Reaktion feststellbar ist, erhitzt man 12 Stunden unter CO_2 auf 110°C; schließlich überschichtet man das Reaktionsprodukt mit 100 ml Äther und leitet durch die ätherische Suspension unter intensivem Rühren nochmals 48 Stunden trockenes CO_2. Nach all diesen Operationen hat das Reaktionsgemisch seine dunkelviolette Farbe behalten.
Die Zersetzung und Aufarbeitung erfolgen in der bereits beschriebenen Weise.
Fraktion N: Benzol, Diphenyl, teilhydrierte Polyphenyle; Gesamtausbeute: 0,4 g (ca. 5,1 Mol%).

Säurefraktion: Aus Fraktion SI erhält man durch Destillation der Methylester:

9,6 g Benzoesäuremethylester (7o,5 Mol%), $Kp._{16}$ 84 - 87°C; enthält größere Mengen Dihydro-, Tetrahydro- und Hexahydroverbindungen (vgl. GC V_B, Seite 74).

1,1 g Destillationsrückstand; braunes zähflüssiges Gemisch von Benzolpolycarbonsäuremethylestern (vgl. Versuch Nr.5, S. 72).

Fraktion SII liefert o,15 g Terephthalsäuredimethylester (1 Mol%) und 1,2 g Diphenyldicarbonsäuredimethylester (8,8 Mol%); beide Ester enthalten größere Mengen teilhydrierter Anteile.

Dieses Ergebnis macht die zusätzliche Einführung von Carboxylgruppen durch freies CO_2 unwahrscheinlich.

5) Umsetzungen mit Methyljodid.

a. Hochtemperaturversuch (Versuch Nr. 11): 24 g Kaliumbenzoat (o,15 Mol) und 6 g Kalium (o,15 Mol) werden 2o Stunden auf 25o°C erhitzt. Dabei entstehen 1,7 g (14,5 Mol%) Benzol.
Nach dem Erkalten überschichtet man das Reaktionsgemisch mit 1oo ml trockenem Äther und tropft dazu unter Rühren eine Lösung von 45 g Methyljodid (o,31 Mol) in 5o ml Äther. In einer stark exothermen Reaktion werden o,8 l (NB) Methan gebildet; das Reaktionsprodukt behält jedoch seine violettschwarze Farbe. Man erhitzt auf 45°C und rührt noch 4o Stunden; dabei entstehen o,4 l eines Gases, das neben Methan auch geringe Mengen Äthan enthält: GC VI_B.

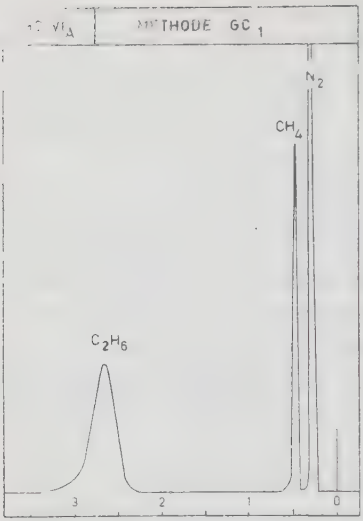
Chromatographierbedingungen:

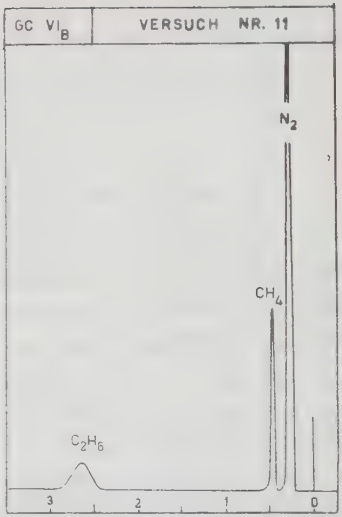
Methode: GC_1 (Seite 54)
Säule: 1 m Molekularsieb (5 Å), "I-Säule";
Temperatur: 1o5°C
Druck: o,58 Atm.
Strömung: 86 ml/Min. (6,6)

GC VI_A: 5 µl Vergl.-Gemisch (E 2)

GC VI_B: 5 µl V.-Nr.11, Probe 2; (E 2)

(E = Detektorempfindlichkeit).



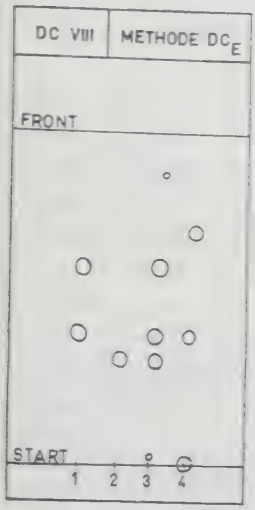


Zur Vervollständigung der Umsetzung überführt man das Reaktionsgemisch in einen o,5 l Schüttelautoklaven, erhitzt zunächst 5 Stunden auf 125°C und schließlich 4 Stunden auf 150°C (Arbeitsdruck: 15 Atm.). Dabei werden nochmals o,3 l Methan gebildet; der Autoklaveninhalt ist gelbbraun gefärbt und nicht mehr feuchtigkeitsempfindlich. Aus den Carbonsäuresalzen sind zum größten Teil die entsprechenden Methylester entstanden. Man extrahiert das gesamte Reaktionsprodukt aus wäßriger saurer Phase mit Äther und vervollständigt die Veresterung durch Umsatz mit Diazomethan.

Destillation des ätherlöslichen Anteils (5o cm Spiegelkolonne):

1) $Kp._{760}$ 34°C	Äther
2) $Kp._{760}$ 35 - 43°C	Äther/Methyljodid-Gemisch
(15 cm Vigreuxkolonne)	
3) $Kp._{760}$ 5o - 12o°C	ca. o,3 g; Lösungsmittelreste, Benzol, wenig Diphenyl (kein Toluol)
(ohne Kolonne)	
4) $Kp._{12}$ 75°C	ca. 2 g Benzoesäuremethylester, gaschromatographisch einheitlich;

Destillationsrückstand: 2,6 g ($Kp._{12}$ > 130°C), braun, hochviskos mit kristallinen Anteilen. Durch Sublimation bei 90°C und 12 Torr werden daraus 0,4 g schmierige Kristalle abgetrennt. Man vereinigt Sublimat und ätherunlösliche Esterfraktion und trennt das Gemisch durch präparative Dünnschichtchromatographie (DC VIII Nr.5 zeigt die Voruntersuchung).



Stationäre Phase: Al_2O_3 (Merck), für DC; Schichtdicke 0,5 mm.

Mobile Phase: Benzol.

Substanzmenge pro Platte: ca. 25 mg.

1) Diphenyl-4-carbonsäuremethylester (hellblau) Diphenyl-4,4'-dicarbonsäuredimethylester (dunkelblau);
2) Terephthalsäuredimethylester (—);
3) V.-Nr.11 (graublau, hellblau, dunkelblau, —, violettblau)
4) V.-Nr.2, SII (hellblau, dunkelblau, violett).

Vergleichssubstanzen und UV-Fluoreszenzen (in Klammern) sind in der Reihenfolge abnehmender R_F-Werte angegeben.

Die Substanzzonen Nr. 3 werden unter der UV-Lampe abgegrenzt und zusammen mit dem Adsorbens von der Platte entfernt. Die Fraktionen 3_1 - 3_3 und 3_4 von 15 Platten werden mit heißem Methanol extrahiert:

(3_1) Diphenylcarbonsäuremethylester-4: Fp. 114 - 116°C (theoretisch: 117°C); $Fp._{Säure}$ 215°C (theoret. 216°C); negative Permanganatprobe. Ausbeute: 0,08 g.

(3_2) Diphenyldicarbonsäuredimethylester-4,4': Fp. 208 - 210°C (theoretisch 210 - 212°C); die Säure verhält sich wie Diphenyldicarbonsäure-4,4'; negative Permanganatprobe. Ausbeute: 0,2 g.

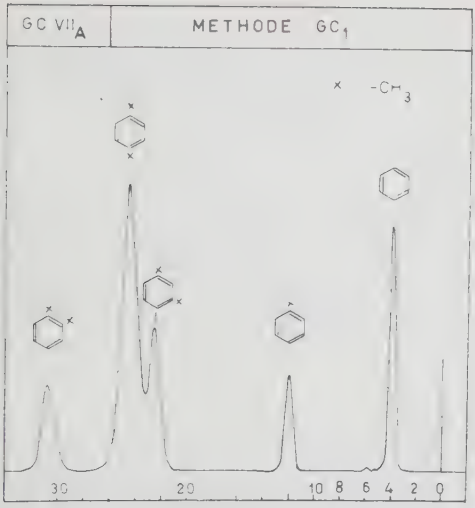
(3_3) Terephthalsäuredimethylester; Fp. 138°C (theoretisch 140°C); negative Permanganatprobe. Ausbeute: 0,1 g.

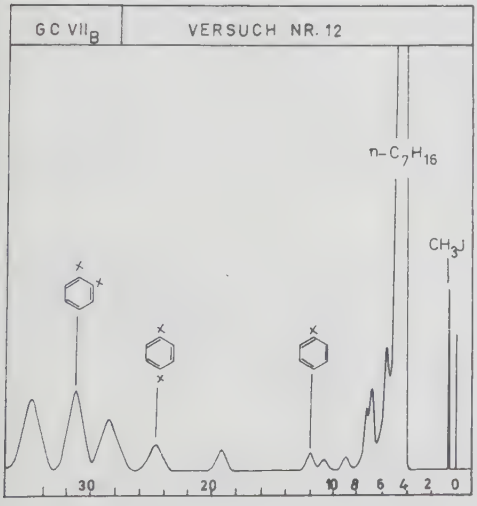
In allen Fällen isoliert man die reinen aromatischen Carbonsäuren. Teilhydrierte bzw. methylierte Säuren sind nicht vorhanden.

6. Methylierungsversuch bei 80°C (Versuch Nr. 12):

Als Arbeitshypotnese für diesen Versuch wird angenommen, daß die Addukte aus met. Kalium und Benzol (Kaliumphenyl, Dikaliumphenyl, Benzolkalium, Benzoldikalium usw.[57]) mit Methyljodid unter Bildung von Toluol, Xylolen bzw. deren Hydroverbindungen reagieren können.

16 g Kaliumbenzoat (1oo mMol) und 3,9 g Kalium (1oo mMol) werden bei 75°C unter trockenem Stickstoff 12 Stunden wie üblich zur Reaktion gebracht. Nach dem Abkühlen überschichtet man das Reaktionsprodukt mit 75 ml trockenem n-Heptan und tropft dazu eine Lösung von 3o g (2oo mMol) Methyljodid in 25 ml n-Heptan. (Durch die Verwendung von überschüssigem Methyljodid wird dessen vorzeitiger Verbrauch durch die bereits erwähnte Veresterungsreaktion verhindert).
Ohne erkennbare Wärmetönung werden etwa o,3 l Methan (auf Normalbedingungen umgerechnet) in Freiheit gesetzt; nach 18stündigem Erhitzen unter Rückfluß auf 8o°C sind nochmals o,2 l Methan (NB) entstanden. Äthan wird bei diesem Versuch nicht gebildet; das Reaktionsgemisch behält sein dunkelviolettes Aussehen.
Nach dem Abkühlen werden mit einer Tauchfritte unter Stickstoff ca. 1oo ml der farblosen Lösung abgehebert und die bis 98°C flüchtigen Bestandteile ($Kp._{n\text{-Heptan}}$ 98,4°C) über eine 3o cm verspiegelte Füllkörperkolonne abdestilliert. Als Rückstand erhält man etwa 2 ml einer schwach gelb gefarbten Flüssigkeit, die gaschromatographisch auf ihre Zusammensetzung untersucht wird (Methode GC_1). Als Hauptbestandteile lassen sich darin n-Heptan, Benzoesäuremethylester und zwei Hydrobenzoesäuremethylester nachweisen (Tolylsäuremethylester sind nicht vorhanden).
Wie GC VII_B (nachste Seite) zeigt sind in sehr geringen Mengen außerdem o-Xylol, p-Xylol und wahrscheinlich auch Toluol entstanden; bei den Verbindungen, die nicht identifiziert werden können, handelt es sich vermutlich um die entsprechenden teilhydrierten Komponenten.





Erläuterungen zu GC VII:

Methode: GC_1
Säule: 2 m Didecylphthalat (20 %) auf Kieselgur (Merck);
Temperatur: 85°C;
Druck: 0,8 Atm.
Strömung: 91 ml/Min.

GC VII_A: 2 µl Vergl.-Gemisch (E 4);

GC VII_B: 20 µl Versuch Nr.12 (E 4, ab 6 Min. E 1);

Retentionszeiten:

Toluol: 12,0 Min.
m-Xylol: 22,6 Min., fehlt in VII_B;
p-Xylol: 27,2 Min.
o-Xylol: 31,0 Min.

Teilhydrierte Xylole(?) VII_B: 28,8 Min., 35,0 Min.;

Dieses Ergebnis läßt sich an einer 2 m Trikresylphosphatsäule und an einer 6 m GA-Säule (7,8-Benzochinolin) reproduzieren.

Der im Reaktionsgefäß verbliebene Rückstand wird in der üblichen Weise aufgearbeitet. Bei der Destillation der Methylester erhält man 11,1 g einer bei 79 - 84°C und 15 Torr übergehenden Fraktion aus Benzoesäuremethylester und mehreren teilhydrierten Benzoesäuremethylestern (0,082 Mol; 82 Mol%). Nachweismethode: GC_1.
Bis 160°C/15 Torr erhält man keine weitere Fraktion.

Methylierte aromatische bzw. hydroaromatische Methylester können nicht nachgewiesen werden. Wegen der zu erwartenden kleinen Mengen bereitet deren Identifizierung in einem solchen Vielkomponentengemisch allerdings beträchtliche analytische Schwierigkeiten.

6) Reaktion mit Benzoylchlorid.

Etwa 1 g des Primärprodukts aus Versuch Nr. 11 wird unter Stickstoff mit überschüssigem Benzoylchlorid 2 Stunden auf 200°C erhitzt. Die Umsetzung verläuft sehr langsam und die dunkelviolette Farbe des Ausgangsmaterials bleibt teilweise bestehen. Nach dem Erkalten zersetzt man durch Zutropfen von Methanol und entfernt bei 12 Torr alle bis 80°C flüchtigen Bestandteile. Der hellbraune Rückstand wird in wenig Äthanol aufgenommen und mit einer alkoholischen 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung versetzt. Es entsteht 0,05 g rotbrauner Niederschlag, der aus Alkohol umkristallisiert wird.
Dünnschichtchromatographisch sind darin 4 verschiedene 2,4-Dinitrophenylhydrazone nachweisbar. Durch säulenchromatographische Trennung (Benzol; SiO_2 "Merck") erhält man als Hauptkomponente 15 mg einer bei 119 - 121°C unter Zersetzung schmelzenden Verbindung, deren Identifizierung jedoch nicht gelingt.

IX. Umsetzungen von Alkalimetallbenzoaten mit Lithium bzw. Li-hydrid

1) Reaktion von Lithiumbenzoat mit metallischem Litnium; (Versuche Nr. 5, 6 und 7).

Diese Versuche werden in der bereits beschriebenen Weise unter Verwendung von Argon als Schutzgas durchgeführt. Beim Aufheizen färbt sich das Reaktionsgemisch zunacnst hellgrau, allmählich jedoch rotviolett. Die Benzolbildung kommt nur zögernd in Gang und ist nach 24 Stunden (bei 25o°C) noch nicht beendet.
Die eingesetzten Stoffmengen und die Reaktionsbedingungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

V.Nr.	Lithium	Li-Benzoat	Zeit h	Temp. °C	Benzol	Benzoesäure zurück
5	o,71 g o,1 Mol	12,8 g o,1 Mol	24	25o	o,3 g 3,9 %	1o,1 g 84 %
6	o,71 g o,1 Mol	12,8 g o,1 Mol	24	31o	1,1 g 14,1 %	———
7	1o,5 g 1,5 Mol	19,2 g o,15 Mol	9o	25o	1,2 g 1o,2 %	3,1 g 17 %

Versuch Nr.5:
Nach dem Zersetzen mit Wasser erhält man durch Atherextraktion der alkalischen Lösung o,5 g Neutralstoffe. Ahnlich wie bei Versuch Nr.1 lassen sich darin im DC Diphenyl und die Terphenyle nachweisen.
Aus der Säurefraktion gewinnt man durch Sublimation bei 8o°C und 12 Torr 1o,1 g (84 Mol%) analysenreine Benzoesäure. Fp. 122°C (theor.).
Im Sublimationsrückstand (o,15 g) sind Terephthalsäure und wenig Isophthalsäure vorhanden. Andere Benzolpolycarbonsäuren und Diphenylcarbonsäuren werden nicht gebildet.
Ameisensäure und Kohlensäure werden qualitativ nachgewiesen.

Versuch Nr. 7:

Man arbeitet mit einem 1ofachen Überschuß an met. Lithium. Beim Zersetzen mit Wasser tritt starkes Schäumen auf.
DC V Nr.7 zeigt die chromatographische Untersuchung der Neutralstofffraktion. Wie in Versuch Nr. 5 sind Diphenyl (7_2), o-Terphenyl (7_3) und m-Terphenyl (7_4) vorhanden; die übrigen Verbindungen können nicht identifiziert werden. (vgl. DC V, Seite 92).
Als Hauptprodukt der Säurefraktion erhält man 11,6 g eines amorphen dunkelbraunen Rückstands. Er ist in fast allen organischen Lösungsmitteln unlöslich und enthält keine bekannten Carbonsäuren; mit Natronlauge erhält man tiefbraune wäßrige Lösungen. Die Zinkstaubdestillation liefert ein gelbes intensiv nach Diphenyl riechendes Öl, in dem u.a. auch Terphenyle nachgewiesen werden können; eine solch unspezifische Abbaureaktion erlaubt jedoch keinen exakten Rückschluß auf die ursprüngliche Konstitution des Produkts.
3,1 g (17 Mol%) der eingesetzten Benzoesäure werden zurückerhalten; außer o,3 g Terephthalsäure (1,3 Mol%) sind keine anderen Benzolpolycarbonsäuren entstanden.

Versuch Nr. 6:

Die Vorlage der Versuchsapparatur enthält nach beendeter Umsetzung 1,6 g eines viskosen gelben Öls, das Benzol, Diphenyl und Benzophenon enthält. Zur Abtrennung des Ketons versetzt man mit alkoholischer 2,4-DNP-Lösung, und läßt über Nacht stehen. Nach dem Absaugen des erhaltenen Niederschlags, Waschen und Umkristallisieren aus Äthanol gewinnt man o,6 g rote Kristalle vom Schmelzpunkt 237°C; Benzophenon-2,4-Dinitrophenylhydrazon schmilzt bei 239°C.

C,H-Bestimmung:

Einwaage: 4,257 mg gef.: 9,854 mg CO_2 1,467 mg H_2O

gef.: 63,16 % C 3,85 % H

ber.: 62,98 % C 3,89 % H für $C_{19}H_{14}N_4O_4$ (MG: 362,35)

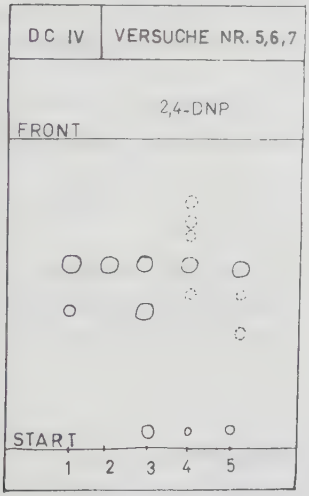
N-Bestimmung:

Einwaage: 3,248 mg gef.: o,452 ml N_2; 28,o°C; 739 mm Hg

gef.: 15,34 % N

ber.: 15,46 % N für $C_{19}H_{14}N_4O_4$ (MG: 362,35)

Die Aufarbeitung des Reaktionsprodukts erfolgt wie üblich. In der durch Ätherextraktion erhaltenen Neutralstoff-Fraktion ist ebenfalls Benzophenon nachweisbar. Die Untersuchung der entsprechenden Fraktionen aus Versuch Nr.5 und 7 läßt auch hier Benzophenon als Bestandteil erkennen: man extrahiert je 0,3 g Neutralstoffrohprodukt mit heißem Athanol, dekantiert vom braunen schmierigen Rückstand ab und versetzt die alkoholische Lösung in der Kälte mit dem 2,4-DNP-Reagens. Nach längerem Stehen saugt man ab und wäscht die erhaltenen amorphen Niederschläge mit Alkohol bis zur neutralen Reaktion. (Ausbeute etwa je 20 mg). DC IV zeigt den chromatographischen Nachweis von Benzophenon:



Stationäre Phase: Al_2O_3 G "Merck" (30 Min. bei 110°C akt.);

Mobile Phase: Benzol;

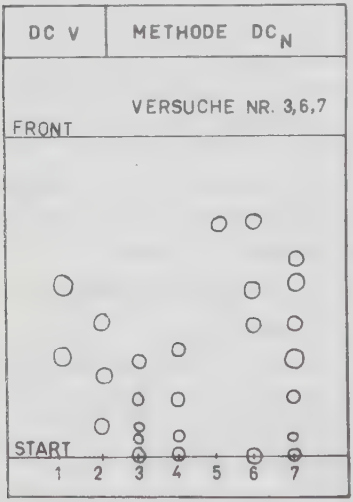
1) V.-Nr.6, 2,4-DNP Rohprodukt (orangerot, gelb);
2) V.-Nr.6, 2,4-DNP umkrist. (orangerot);
3) Benzophenon-2,4-DNP (orangerot), Benzaldehyd-2,4-DNP (gelb), 2,4-DNP-Reagens (rotbraun);
4) V.-Nr. 5, 2,4-DNP (orangerot, rotbraun);
5) V.-Nr. 7, 2,4-DNP (orangerot, rotbraun);

Die Vergleichssubstanzen und Farben der Flecken sind in der Reihenfolge abnehmender R_F-Werte genannt. Gestrichelt gezeichnet sind die im UV fluoreszierenden Flecken; es handelt sich dabei um Polyphenyl-Verunreinigungen im 2,4-DNP-Niederschlag.

Bei der Abtrennung der Fraktion N bei Versuch Nr.6 enthält der erste Ätherextrakt 0,2 g einer grünen, in kaltem Äther und Benzol schwerlöslichen Verbindung; Fp. 110°C (Zers.). An der Luft verschwindet

die Farbe rasch. Im DC V, Nr.3 ist m-Terphenyl zu erkennen (3_1); als weitere Bestandteile dieser Fraktion (N_1) könnte man höhere Polyphenyle vermuten.

In den folgenden Ätherextrakten (Fraktion N_2) befinden sich 1,3 g eines rotbraunen Produkts, schwerlöslich in Äther, Benzol und den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Beim Ausziehen mit kaltem Äthanol (dreimal mit je 15 ml) gehen kleine Mengen Diphenyl und Terphenyle in Lösung; der Rückstand (1,1 g) wird aus 100ml heißem Alkohol umkristallisiert. Fp. 220 - 240°C. DC V, Nr.4 zeigt die chromatographische Untersuchung:



Methode: DC_N (Seite 52)

1) Diphenyl, m-Terphenyl;
2) o-Terphenyl, p-Terphenyl, p-Quaterphenyl;
3) Versuch Nr.6, Fraktion N_1;
4) " " 6, " N_2;
5) 1-Phenylcyclohexen-1;
6) Versuch Nr.3, Fraktion N (Seite 72);
7) Versuch Nr.7, Fraktion N;

Die Vergleichssubstanzen sind von oben nach unten genannt.

Molekulargewichtsbestimmung (Fraktion N_2):

Gerät: Dampfdruck-Osmometer (Mechrolab), Modell A;

Einwaage: 15,18 mg — Lösungsmittel: Chloroform
Molalität: 0,0083 — Temperatur: 37,0°C
T: 450 (Skalenteile)

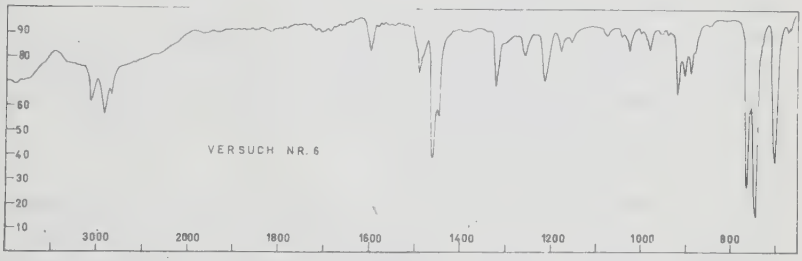
Molekulargewicht: 365,8.

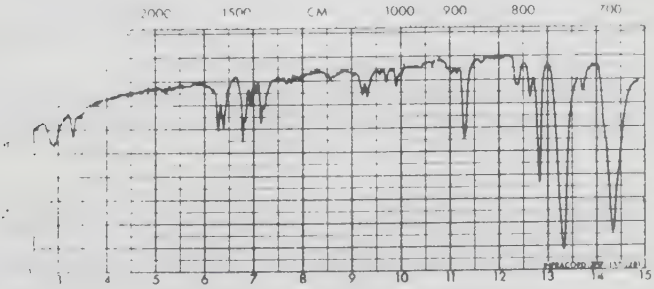
Das MG eines Quaterphenyls beträgt 306, das eines Quinquiphenyls 382. Der gefundene Wert liegt dazwischen; vermutlich liegt ein Polyphenylgemisch aus Quaterphenylen , Quinquiphenylen und möglicherweise auch

Sexiphenylen vor.

Im Tageslicht beobachtet man schon in verdünnten Lösungen des Gemisches eine intensiv violettblaue Fluoreszenz. Im UV-Absorptionsspektrum (in Chloroform) liegt die längstwellige Bande bei $\lambda_{max.}$ = 393 mμ; weitere Banden bei $\lambda_{max.}$ = 372, 353, 258 (größte Intensität) und 210 mμ. Dieser Befund schließt die Möglichkeit anellierter aromatischer Systeme aus, da deren UV-Absorption bei vergleichbarem Molekulargewicht schon stark bathochrom verschoben ist; z.B. absorbiert Hexacen (MG 328) in Chloroform im Bereich zwischen 686 mμ und etwa 350 mμ.

Das IR-Spektrum (obere Aufnahme) ist durch die relativ geringe Bandenzahl ausgezeichnet. In den charakteristischen Wellenzahlbereichen zeigt es weitgehende Übereinstimmung mit den Spektren der m-Polyphenyle. Untere Aufnahme: m-Quinquiphenyl[93].
In auffälligem Gegensatz dazu besitzen die IR-Spektren der ortho-, para-und gemischt verknüpften Polyphenyle einen wesentlich größeren Linienreichtum.[93]





Fraktion N_2	m-Quinquiphenyl	
3030 cm^{-1}	3030 cm^{-1}	aromat. C-H-Valenzschwingung
2930 "	-	C-H-Valenzschwingungen aliphat.
2850 "	-	CH_2-Gruppen
1601 "	1598 "	
-	1576 "	aromat. C=C-Ringschwingungen
1494 "	1485 "	
890 "	885 "	C-H-Waggingschwingungen; 1,3-Di-
762 "	755 "	substitution
744 "	730 "	C-H-Waggingschwingungen; Mono-
700 "	700 "	substitution

Da Fraktion N_2 aus mindestens 4 verschiedenen Verbindungen besteht (DC V, Nr. 4), lassen sich jedoch andere Substitutionstypen nicht mit Sicherheit ausschließen.
Das Vorhandensein aliphatischer CH_2-Gruppen erklärt auch die nach längeren Wellen verschobene UV-Absorptionsbande bei 258 mμ, die für m-Polyphenyle unabhangig vom Molekulargewicht bei 253 mμ liegt. (Änderungen im mesomeren aromatischen System).

Die Säurefraktion enthält ca. 8 g des braunen unlöslichen Rückstands; 10 % der eingesetzten Benzoesäure werden zurückgewonnen. Außer Terephthalsäure sind keine anderen Benzolpolycarbonsäuren vorhanden; ebenso fehlen Diphenylcarbonsäuren. Wie in den Versuchen Nr.5 und 7 geben die isolierten Säuren eine schwach positive Permanganatreaktion (wenig teilhydrierte Bestandteile).
Ameisensäure und Kohlensäure werden in größeren Mengen gebildet als in den Versuchen bei 250°C; sie wurden nur qualitativ nachgewiesen.

2) Umsetzung von Kaliumbenzoat mit met. Lithium (Versuch Nr. 8).

24 g (0,15 Mol) Kaliumbenzoat und 1,1 g (0,15 Mol) Lithium werden unter Argonatmosphäre wie üblich 24 Stunden auf 250°C erhitzt. Nach

etwa 3o Minuten setzt die Benzolbildung ein, die bei der Beendigung des Versuchs noch andauert. Das Reaktionsgemisch färbt sich allmählich rotviolett.
Nach 24 Stunden enthält die Kühlfalle 2,1 g (18,o Mol%) Benzol.

Fraktion N: Das Reaktionsprodukt wird nach dem Überschichten mit 1oo ml Äther durch Zutropfen von Wasser zersetzt (starkes Schäumen). Durch Ätherextraktion der wäßrigen alkalischen Lösung im Ku-St. trennt man die Neutralstoffe ab: o,45 g gelbes Produkt. Dünnschichtchromatographisch werden darin Diphenyl, o- und p-Terphenyl nachgewiesen, daneben mehrere Verbindungen von unbekannter Konstitution. (Methode DC_N).

Säurefraktion: Die alkalische Extraktionslösung wird mit 2n Schwefelsäure angesäuert und das erhaltene gelbe Carbonsäuregemisch in einen äther- bzw. wasserlöslichen (SI) und einen unlöslichen Anteil (SII) getrennt. Die Säuren beider Fraktionen geben positive Permanganatprobe.

Destillation der Methylester aus Fraktion SI:

1) $Kp._{13}$	84°C	11,2 g Benzoesäuremethylester, gelblich
2) $Kp._{o,o3}$	8o°C	o,1 g gelbes Öl, teilweise kristallin
3) $Kp._{o,o3}$	15o - 21o°C	o,8 g gelbe Flüssigkeit
4) $Kp._{o,o2}$	22o - 242°C	o,6 g braun, hochviskos; feste Anteile
Destillationsrückstand:		1,2 g braunes Harz

Dünnschichtchromatographisch (Methode DC S_1) werden in Destillat 2) nach der Esterverseifung o-Phthalsäure und Terephthalsäure nachgewiesen; Isophthalsäure fehlt.

Destillat 3): o,7o2 g Ester werden mit 2o ml einer o,5n alkoholischen Kalilauge (Faktor: 1,179) verseift und der Laugenüberschuß mit o,5n Salzsäure gegen Phenolphthalein zurücktitriert.

Verbrauch o,5n HCl: 6,9 ml Verbrauch o,5n KOH: 16,68 ml

$$\text{Äquivalentgewicht: } \frac{56,1o4 \cdot o,7o2}{o,o28o5 \cdot 16,68} = 86,3.$$

Das ÄG für einen Benzoltricarbonsäuretrimethylester beträgt 84,1, das für einen Benzoldicarbonsäuredimethylester 97,1.

Im Dünnschichtchromatogramm der Säuren aus Destillat 3) erscheint als Hauptkomponente Trimellithsäure; ebenfalls nachweisbar sind Trimesinsäure, Hemimellithsäure und Mellophansäure (Methode DC S_2). Zwei Säuren laufen in diesem System mit der Front; zu ihrer Abtrennung extrahiert man das Säurerohprodukt mehrmals mit einigen ml Wasser, wobei die Benzolpolycarbonsäuren größtenteils in Lösung gehen. Im unlöslichen Rückstand (o,1 g) werden nach DC S_1 Terephthalsäure und Isophthalsäure nachgewiesen.

Destillat 4): Die Esterverseifung liefert ein ÄG von 8o,1. Dieser Wert liegt zwischen den Esteräquivalentgewichten von Benzoltri- (84,1) und Benzoltetracarbonsäuren (77,5). Das DC (Methode DC S_2) bestätigt die Annahme eines solchen Gemisches. Es sind vorhanden: die 3 Benzoltricarbonsäuren (hauptsächlich Trimellithsäure), Mellophansäure und Pyromellithsäure; Prehnitsäure fehlt. Auch hier läuft eine Säure mit der Front: papierchromatographisch (Methode PC_3) kann eine Diphenylmonocarbonsäure wahrscheinlich gemacht werden.

Im Destillationsrückstand werden nach der Esterverseifung die gleichen Säuren wie in Destillat 4) nachgewiesen; zusätzlich vorhanden sind 2 Säuren mit kleineren R_F-Werten als die Benzoltetracarbonsäuren.
Alle Säuren der Fraktion SI enthalten durch sodaalkalische Permanganatlösung oxidierbare Anteile.

Aus der Säurefraktion SII (o,6 g) erhält man nach der Veresterung durch fraktionierte Kristallisation o,4 g Terephthalsäuredimethylester (Fp. 126 - 135°C) und o,1 g Diphenyldicarbonsäuredimethylester-4,4' (Fp. 209°C). Beide Fraktionen enthalten teilhydrierte Bestandteile.

Als unlöslichen Rückstand enthält die Säurefraktion 1,3 g eines braunschwarzen amorphen Produkts. Wie bei den Versuchen Nr.6 und 7 lassen sich über dessen Beschaffenheit keine genauen Angaben machen.

3) Umsetzung von Kaliumbenzoat mit Lithiumhydrid (Versuch Nr. 92).

24 g (0,15 Mol) Kaliumbenzoat und 1,2 g (0,15 Mol) Lithiumhydrid werden unter Argon 24 Stunden auf 250°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich olivgrün. Nach ungefähr 2 Stunden setzt die Benzolbildung ein; sie ist nach 20 Stunden beendet. Die Kühlspirale enthält am Ende des Versuchs 1,8 g (15,4 Mol%) Benzol.
Die Zersetzung und Aufarbeitung erfolgt in der schon mehrfach beschriebenen Weise.

Fraktion N: Durch Sublimation bei 70°C unter Normaldruck gewinnt man aus 0,6 g Rohprodukt 0,15 g Diphenyl. Dünnschichtchromatographisch erkennt man im Sublimationsrückstand p-Terphenyl als Hauptkomponente; außerdem sind vorhanden: o-Terphenyl (wenig), m-Terphenyl sowie 4 Verbindungen mit relat. kleinen R_F-Werten (Quaterphenyle ?). Nach zweimaliger Sublimation bei 170°C und 12 Torr erhält man daraus ein farbloses bei 203°C schmelzendes Produkt ($Fp._{p\text{-Terphenyl}}$ 209°C).

C,H-Bestimmung:

Einwaage:	4,684 mg	gef.:	12,684 mg CO_2	2,123 mg H_2O	
gef.:	93,76 % C	6,13 % H			
ber.:	93,87 % C	6,13 % H	für	$C_{18}H_{14}$	(MG: 230,3).

Säuren:

Wie üblich trennt man in eine wasserlösliche (SI) und in eine wasserunlösliche Säurefraktion (SII). Die Säuren beider Fraktionen entfärben sodaalkalische Permanganatlösung in der Kälte nicht merklich.

Destillation der Methylester aus Fraktion SI:

1)	$Kp._{12}$ 75,5°C	3,6 g	gelbliche Flüssigkeit reiner Benoesäuremethylester (GC_1)
2)	$Kp._{0,03}$ 100 - 170°C	0,4 g	gelbes Öl, das teilweise erstarrt
3)	$Kp._{0,03}$ 180°C	0,2 g	gelbbraun, hochviskos
Destillationsrückstand:		0,3 g	braun, harzartig

Destillat 2) enthält noch kleine Mengen Benzoesäuremethylester; das

durch Verseifung daraus erhältliche Säuregemisch (o,25 g) wird mit 1o ml Wasser versetzt; unlöslich bleiben ca. 5o mg, hauptsächlich Terephthalsäure und Isophthalsäure.
Die wäßrige Phase wird im Ku-St. erneut mit Äther extrahiert; in der gelben Ätherlösung lassen sich mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie (Methode DC S_2) o-Phthalsäure und Trimellithsäure nachweisen.

Destillat 3) wird zusammen mit dem Destillationsrückstand verseift und chromatographisch untersucht (Methode DC S_2). Anwesend sind Trimellithsäure (Hauptprodukt), Trimesinsäure, Hemimellithsäure (sehr wenig), die 3 Benzoltetracarbonsäuren (Hauptanteil: Mellophansäure).

Fraktion SII: Man extrahiert den unlöslichen Säureanteil (ca. 11 g) mit 1oo ml Äther und anschließend dreimal mit je 2o ml heißem Methanol; bis auf o,3 g braunen Rückstand geht alles in Lösung.
Die vereinigten Auszüge werden mit überschüssiger Diazomethanlösung verestert.

Destillation der Methylester (15 cm Vigreuxkolonne):

1) $Kp._{13}$ 77°C 1o,5 g schwach gelbe Flüssigkeit; reiner Benzoesäuremethylester

ohne Kolonne:

2) $Kp._{o,o3}$ 8o°C o,2 g gelbes Öl mit farblosen Kristallen

Destillationsrückstand: o,5 g dunkelbraun, harzartig

Gesamtmenge an Benzoesäuremethylester: 14,1 g (o,1o4 Mol; 7o %)

Aus Destillat 2) erhält man nach dem Umkristallisieren aus Methanol o,o9 g Terephthalsäuredimethylester; Fp. 14o°C (theoretisch).

Der Destillationsrückstand wird in Methanolaufgenommen; es bleiben etwa 5o mg unlöslich. Nach dem Verseifen läßt sich nach PC_3 Diphenyldicarbonsäure-4,4' nachweisen. Die methanolische Lösung wird säulenchromatographisch (Kieselgel "Merck") gereinigt und in drei Fraktionen zerlegt. Nach der Esterverseifung untersucht man mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie; in den beiden ersten Eluaten befinden sich keine identifizierbaren Säuren, Fraktion 3 enthält Terephthal-

säure, Trimesinsäure und wenig Trimellithsäure.

Bei allen Versuchen mit Lithium bzw. Lithiumverbindungen sind die erhaltenen Neutralstoff- und Säurefraktionen auffallend gelb gefärbt. Auch durch wiederholt angewandte Reinigungsverfahren gelingt es häufig nicht, völlig farblose Produkte zu gewinnen.

X. Umsetzungen der Dikaliumsalze der drei Benzoldicarbonsäuren mit metallischem Kalium

1) Dikaliumterephthalat (Versuch Nr. 16).

36,5 g (o,15 Mol) Kaliumterephthalat werden mit 9,2 g (o,23 Mol) Kalium wie üblich 23 Stunden auf 25o°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich bald schwarz; Benzol wird nicht gebildet.
Bei der Hydrolyse nach beendeter Reaktion entstehen o,5 l Wasserstoff (NB); durch Ansäuern der alkalischen Lösung mit 2n Schwefelsäure werden o,6 mMol Kohlensäure in Freiheit gesetzt. Die Neutralstoff-Fraktion (o,1 g, braun) enthält keine identifizierbaren Verbindungen.

Aufarbeitung der Säuren:

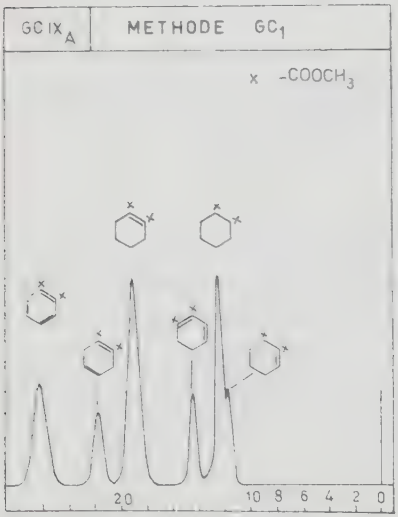
Der durch Ansäuern der wäßrigen alkalischen Lösung erhaltene Säureniederschlag wird abgesaugt und in einem Heißextraktor 24 Stunden mit Wasser extrahiert (Rückstand: 16 g, SII_1). Im Extraktionskolben haben sich nach beendeter Operation ca. 5,5 g farblose Kristalle abgeschieden (SII_2). Man filtriert ab, vereinigt die beiden wäßrigen Filtrate und extrahiert 3o Stunden im Ku-St. mit Äther. Die schwach gelbe Ätherlösung enthält 1,8 g farblosen Niederschlag, der abgetrennt wird (SII_3). Die im Äther verbliebenen Säuren (SI) entfärben sodaalkalische Permanganatlösung in der Kälte; sie werden wie üblich mit Diazomethan verestert.

Destillation der Methylester:

1) $Kp._{12}$ 135 - 139°C o,8 g schwach gelbe Flüssigkeit

2) Destillationsrückstand: o,2 g braunes Harz

Im GC IX_B des Esterdestillats ist o-Phthalsäuredimethylester, den man auf Grund des Siedepunkts erwarten sollte, nicht vorhanden; die vier im Chromatogramm erscheinenden Verbindungen liegen im Bereich teilhydrierter o-Phthalsäureester, mit Hilfe der Vergleichsester (GC IX_A) kann jedoch nur die in Spuren vorhandene Hexahydroverbindung (R_t: 12,3 Min.) identifiziert werden.



Erläuterungen zu GC IX:

Methode: GC_1

Säule: 2 m Emulphor O auf Kieselgur "Merck" (20 %)

Temperatur: 208°C

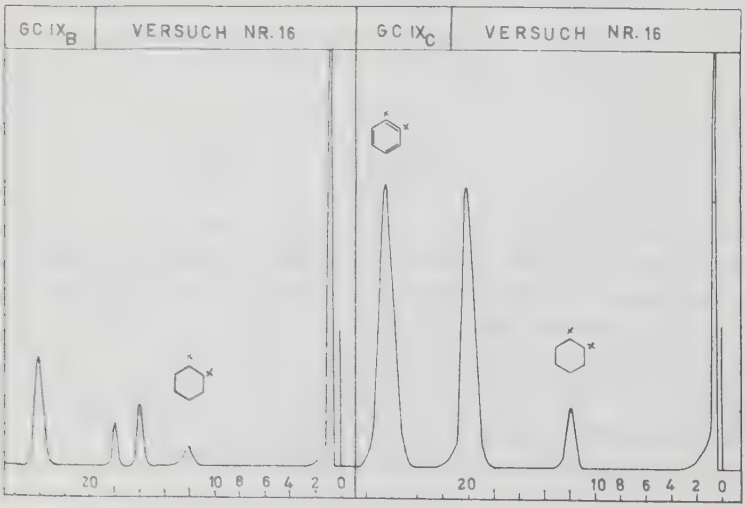
Druck: 1,3 Atm.

Strömung: 6,5

GC IX_A: 3 µl Vergl.-Gem. (E 2);

GC IX_B: 3 µl SI (Destillat) in Methanol; E 1. (schemat. Wiedergabe)

GC IX_C: 10 µl SI (dehydriert) (E 2).



Der Ester bei 24,2 Min. (GC IX_B) ist auch in den entsprechenden Fraktionen anderer Versuche, z.B. Nr. 17 und 19, enthalten. Die Zuordnung der Hydroverbindungen wird hier durch die Möglichkeit der cis-trans-Isomerie zusätzlich zur Isomerie der Doppelbindungen wesentlich kompliziert. (Theoretisch mögliche Isomerenzahl: 16).

Bei der katalytischen Hydrierung des Estergemisches nach Adams[24] reduziert sich die Zahl der Komponenten auf zwei: cis- und wahrscheinlich trans-Hexahydroverbindung.

o,4 g Ester aus Destillat 1) werden verseift und die daraus erhaltenen Säuren unter Stickstoff bei 250°C mit Schwefel dehydriert. Nach einer Stunde wird die H_2S-Entwicklung schwächer; man läßt auf RT abkühlen, isoliert die Säuren und verestert erneut mit Diazomethan. Im GC IX_C erscheint o-Phthalsäuredimethylester; die Gegenwart der beiden anderen Verbindungen in GC IX_C läßt erkennen, daß die Dehydrierung unvollständig geblieben ist.

Die einzelnen Säurefällungen aus Fraktion SII enthalten außer Terephthalsäure und teilhydrierten Terephthalsauren keine anderen Benzolcarbonsäuren. Den Löslichkeitsunterschieden entsprechend enthält Fraktion SII_1 überwiegend reine Terephthalsäure, während in SII_2 und SII_3 außerdem in größeren Mengen auch Dihydro- und Tetrahydrosäuren vorhanden sind. Die Untersuchung erfolgte mit Hilfe der IR-Spektrographie.

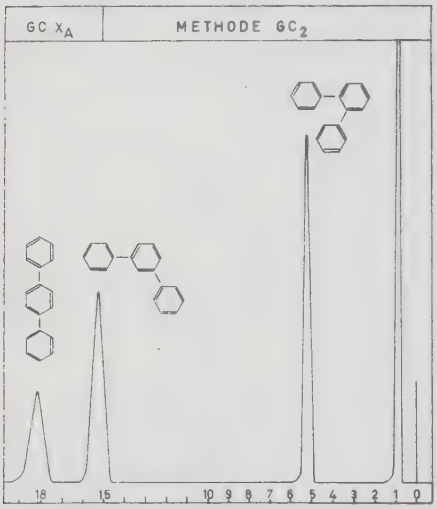
2) Dikalium-o-phthalat (Versuche Nr. 17 und 18).

24,2 g (o,1 Mol) Kaliumphthalat werden mit 3,9 g (o,1 Mol) Kalium 4o Stunden bei 2oo°C (Versuch Nr. 17) bzw. 24 Stunden bei 250°C (Versuch Nr. 18) umgesetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich intensiv rot.

In Versuch Nr. 18 enthält die Kühlfalle nach beendeter Umsetzung o,6 g Benzol (7,7 Mol%); in V.-Nr. 17 wird kein Benzol in Freiheit gesetzt, kann jedoch nach der Zersetzung des Reaktionsprodukts in der Neutralstoff-Fraktion nachgewiesen werden. Die Aufarbeitung erfolgt nach dem üblichen Schema.

Neutralstoffe: (Beispiel Versuch Nr. 18).

Durch Atherextraktion der alkalischen wäßrigen Lösung nach der Hydrolyse erhält man o,8 g eines gelben Produkts, dessen chromatographische Untersuchung GC X_B zeigt:



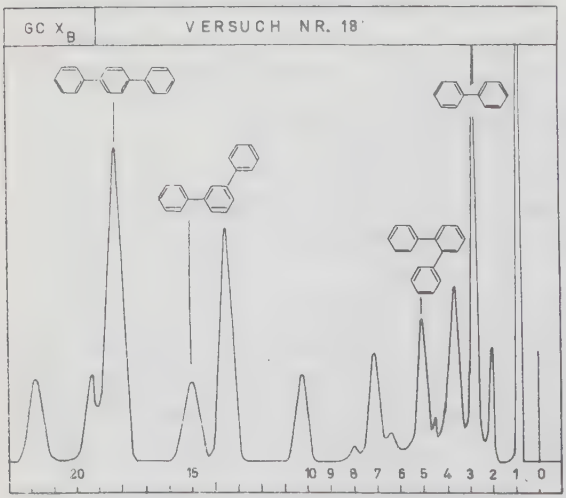
Erläuterungen zu GC X:

Methode: GC_2 (Seite 54);
Säule: 2 m Apiezon L auf Glasperlen (ϕ o,22-o,25mm; Belegung: 1 °/oo);
Temperatur: 21o°C (Säule) 27o°C (E-Block);
Strömung: 15 ml/Min.;

GC X_A: Terphenyle-Vergl.-Gem. (o,1 µl benzol. Lsg., E 3oo);

GC X_B: V.-Nr.18, Fraktion N (o,2 µl benzol. Lsg., E 3oo; schematisch);

(E = Detektorempfindlichkeit).



Retentionszeiten:

Diphenyl:	2,7 Min.
o-Terphenyl:	5,3 "
m-Terphenyl:	15,4 "
p-Terphenyl:	18,2 "

Außer Diphenyl und den drei Terphenylen entstehen in V.-Nr.18 auch zahlreiche unbekannte Verbindungen, wahrscheinlich teilhydrierte Polyphenyle. p-Terphenyl ist das häufigste der drei isomeren Terphenyle.

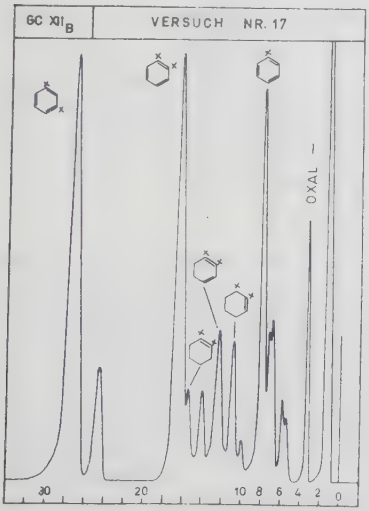
Aufarbeitung der Säuren: (Beispiel Versuch Nr. 17)

Beim Ansauern der alkalischen Extraktionslösung mit 2n Schwefelsäure entsteht ein voluminoser gelber Niederschlag, der abgesaugt und einmal mit 1oo ml heißem Wasser ausgezogen wird.
Rückstand: 5,1 g (Fraktion SII).
Die wäßrige Lösung wird 45 Stunden im Ku-St. mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung auf 5o ml eingeengt und mit überschüssiger ätherischer Diazomethanlösung versetzt.

Destillation der Methylester (Fraktion SI):

1) $Kp._{12}$	7o - 115°C	o,2 g schwach gelbe Flüssigkeit
2) $Kp._{o,4}$	1o1 - 1o4°C	6,o g gelbe Flüssigkeit
3) $Kp._{o,3}$	133 - 145°C	2,3 g gelbes Öl
4) $Kp._{o,o2}$	148 - 187°C	o,7 g gelbbraun, viskos
5) $Kp._{o,o2}$	24o°C	2,2 g braun, hochviskos
Destillationsrückstand:		1,6 g braun, harzartig

GC XII_B zeigt die Zusammensetzung von Destillat 1): (vgl. GC XII_A, Seite 78)



In Formder Methylester sind vorhanden:

Oxalsäure (3,6 Min.), teilhydrierte Benzoesäuren (5 - 7 Min.), Benzoesäure (8 Min.), teilhydrierte o-Phthalsäuren (1o - 16 Min.), o-Phthalsäure (16,5 Min.) und Isophthalsäure (27,3 Min.)

Destillat 2) besteht aus o-Phthalsäuredimethylester; Ausbeute: 6 g (o,o3o5 Mol; 3o,5 %). Etwa 15 Prozent davon entfallen auf teilhydrierte Anteile.

Die Molekulargewichtsbestimmung liefert für Destillat 3) folgenden Wert:

Gerät: Dampfdruck-Osmometer (Mechrolab) Modell 3o1A

Einwaage: 36,28 mg/5 ml Lösung; Lösungsmittel: Chloroform
Molarität: o,o283 Mol/l; Messtemperatur: 37,o°C
ΔT: 1477 Sktle.;

MG = 256,4.

Das Molekulargewicht für einen Benzoltricarbonsäuretrimethylester beträgt 252,2.
o,4o9 g des Esters werden mit 2o ml einer o,5n äthanolischen Kalilauge (Faktor: o,842) unter CO_2-Ausschluß verseift; den Laugenüberschuß titriert man mit o,5n Salzsäure gegen Phenolphthalein zurück.

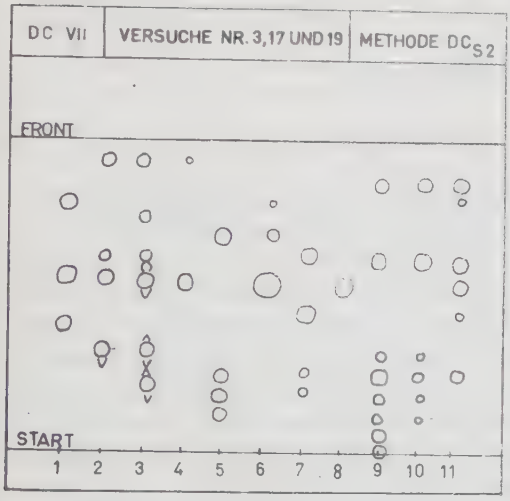
Verbrauch o,5n HCl: 7,32 ml; Verbrauch o,5n KOH: 9,52 ml;

$$\text{Äquivalentgewicht: } \frac{56,1o4 \cdot o,4o9}{o,o28o5 \cdot 9,52} = 85,9.$$

Das ÄG für einen Benzoltricarbonsäuretrimethylester beträgt 84,1. Die Ergebnisse beider Methoden stimmen gut überein.
Gaschromatographisch (Methode GC_2, Seite 55) wird Trimellithsäuretrimethylester als Hauptbestandteil nachgewiesen; außerdem sind vorhanden: Hemimellithsäure, Trimesinsäure sowie eine teilhydrierte Benzoltricarbonsäure (vermutlich eine teilhydrierte Trimellithsäure) und auch kleine Mengen o-Phthalsäure.

Nach dem Entfernen des Alkohols aus der oben genannten Titrationslösung im Rot.-Ver. werden die teilhydrierten Säuren durch Oxidation mit sodaalkalischer Permanganatlösung in der Kälte entfernt. Man arbeitet die Oxidationslösung wie üblich auf und isoliert die nicht oxidierten Säuren durch Ätherextraktion. Die Reinigung des nach dem Abziehen des Äthers erhaltenen Säureprodukts erfolgt durch mehrmalige Sublimation bei 19o°C und 12 Torr. Man erhält schließlich farblose Nadeln, die bei 154 - 156°C schmelzen.(Trimellithsäureanhydrid schmilzt bei 157 - 158°C). Den dünnschichtchromato-

graphischen Nachweis der Trimellithsäure zeigt D. VII, Nr.6 und 8:
(Gesamtausbeute an Benzoltricarbonsäuren: 2,1 g; 1o Mol%).



Erläuterungen zu DC VII

Methode: DC$_{S2}$ (Seite 52)

1) Trimesinsäure, Trimellithsäure, Hemimellithsäure;
2) V.-Nr.3, Destillat 5);
3) " " 3, Dest.-Rückst.;
4) wie 2), oxidiert;
5) o-Phthalsäure, Pyromellithsäure, Mellophansäure, Prehnitsäure;
6) V.-Nr.17, Destillat 3);
7) " " 17, " 5);
8) " " 17; wie 6), oxidiert;
9) " " 19, Dest.-Rückst.;
1o) " " 19, SI Destillat 5);
11) " " 19, SII Subl.-Rückst.;

Destillat 4) enthalt außer den Sauren von Destillat 3) auch die drei Benzoltetracarbonsäuren, hauptsächlich Pyromellith- und Mellophansäure. Die positive Permanganatprobe läßt auch hier teilhydrierte Säureanteile vermuten.

o,395 g Esterdestillat 5) werden mit 2o ml einer ca. o,5n alkoholischen Kalilauge (Faktor: o,842) wie üblich verseift.

Verbrauch o,5n HCl: 8,68 ml; Verbrauch o,5n KOH: 8,16 ml

$$\text{Äquivalentgewicht: } \frac{56{,}1o4 \cdot o{,}395}{o{,}o28o5 \cdot 8{,}16} = 96{,}7.$$

Dieser Wert paßt gut für einen Benzoldicarbonsäuredimethylester (ÄG: 97,1), der jedoch auf Grund des hohen Siedepunkts ausgeschlossen werden kann. Vermutlich handelt es sich um die dimere Verbindung, einen Diphenyltetracarbonsäuretetramethylester bzw. ein derartiges Isomerengemisch (ÄG: 96,2). Die Molekulargewichtsbestimmung bestätigt diese Annahme:

Gerät: Dampfdruck-Osmometer (Mechrolab) Modell 3o1A

Einwaage: 42,24 mg/ 5 ml Lösung; Lösungsmittel: Chloroform
Molarität: o,o23 Mol/l; Messtemperatur: 37,o°C

T: 1215 Skalenteile; deutet
1293 auf starke Zersetzung
1342

MG_{1215} = 365,7.

Das Molekulargewicht für einen entsprechenden Tetramethylester ($C_{2o}H_{18}O_8$) beträgt 386,3; Fehler ca. 5 %.

Dünnschichtchromatographisch sollte sich die Diphenyltetracarbonsäure-3,4,3',4' ähnlich verhalten wie o-Phthalsäure. Im DC VII Nr. 7 erscheinen Pyromellith- und Mellophansäure sowie als Hauptprodukte zwei Säuren mit größeren R_F-Werten als die Benzoltetracarbonsäuren. (S.1o5). Das Säuregemisch gibt eine positive Permanganatprobe; es wird deshalb angenommen, daß auch teilhydrierte Diphenyltetracarbonsäuren anwesend sind. (Geschätzte Gesamtmenge: ca. 1o Mol%; 2,o g).

Der Destillationsrückstand enthält außer den Säuren von Destillat 5) zwei Säuren, die im DC am Start zurückbleiben. Ihre Untersuchung wird bei Versuch Nr. 19 (Seite 111) besprochen.

Unlösliche Säuren; Fraktion SII: 5 g Säurerohprodukt wird wie üblich mit Diazomethan verestert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein gelbbraunes hochviskoses Produkt mit kristallinen Anteilen.
Zur Abtrennung der leichtflüchtigen Bestandteile (Terephthalsäure- und Isophthalsäuredimethylester) überführt man das Estergemisch in eine Sublimierbirne; nach 2o Stunden bei 9o°C und 12 Torr sind 1,9 g farbloser Ester (teilweise flüssig) abgetrennt; gaschromatographisch werden neben teilhydrierten Verbindungen die Dimethylester der 3 Benzoldicarbonsäuren nachgewiesen (Methode GC_2). Man entfernt den flüssigen o-Phthalsäuredimethylester durch Digerieren des Sublimats mit einigen ml Methanol und Absaugen (SII_1); DC VI Nr.7 gibt Auskunft über die Zusammensetzung des Rückstands (Seite 79): neben zwei teilhydrierten Säuren (7_3 und 7_4) werden Terephthalsäure (7_1) und Isophthalsäure (7_2) nachgewiesen. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Methanol

erhält man 1,o g Terepnthalsäuredimethylester (o,3 Mol%); Fp. 12o° - 13o°C. Gaschromatographisch wird die 2,5-Dihydroverbindung als zusätzlicher Bestandteil nachgewiesen (Methode GC_2).

Beim Versetzen des Sublimationsrückstands mit 3o ml Methanol scheiden sich aus der braunen Lösung o,3 g gelbliche Kristalle ab, die abgesaugt werden; man engt das Filtrat auf 15 ml ein und erhält nochmals o,2 g Niederschlag. Die beiden Kristallfraktionen werden vereinigt (SII_2) und dreimal aus Methanol umkristallisiert: o,4 g Diphenyldicarbonsäuredimethylester-4,4'; Fp. 2o3 - 2o7°C. Ausbeute: ca. 4 Mol%. Gaschromatographisch lassen sich als Bestandteile auch Hydroverbindungen nachweisen (vgl. GC $VIII_B$, Seite 8o).
Durch Destillation lassen sich aus der Mutterlauge von SII_2 noch 1,3 g o-Phthalsäuredimethylester (o,oo65 Mol; 6,5 %) abtrennen. Im Destillationsrückstand (o,9 g) sind neben Zersetzungsprodukten auch die gleichen Säuren wie in SI Destillat 5) nachweisbar.

3) Dikaliumisophthalat (Versuche Nr. 19 und 2o).

24,2 g Kaliumisophthalat (o,1 Mol) und 4 g Kalium (o,1 Mol) werden 24 Stunden bei 25o°C wie üblich zur Reaktion gebracht (Versuch Nr.19). Die Aufnahme des Metalls erfolgt wesentlich langsamer als bei den bisher beschriebenen Versuchen; das Reaktionsgemisch färbt sich allmählich dunkelbraun.
Nach beendeter Umsetzung isoliert man aus der Kühlfalle o,15 g (o,oo2 Mol; 2 %) Benzol. Bei der Hydrolyse des Reaktionsprodukts entstehen o,2 l (NB) Wasserstoff.

Bei Versuch Nr. 2o wird der dreifache Überschuß an met. Kalium verwendet; um eine gute Durchmischung des Reaktionsprodukts zu erreichen, arbeitet man in Gegenwart von 3o g Seesand. Unter sonst gleichen Versuchsbedingungen verläuft die Reaktion ohne Bildung von Benzol. Die CO_2-Ausbeute liegt mit ca. 15 Prozent sehr hoch (V.-Nr.19: < 5%); der Anteil an braunem Zersetzungsprodukt ist in V.Nr.2o ebenfalls erhöht (ca. 3,5 g).

Neutralstoffe: Aus dem durch Ätherextraktion der alkalischen Lösung erhaltenen Rohprodukt (o,6 g) erhält man durch Sublimation bei 9o°C

unter Normaldruck o,1 g (< 1 %) Diphenyl. Ähnlich wie bei Versuch Nr. 18 (vgl. S. 1o1) enthält der Sublimationsrückstand die drei Terphenyle und teilhydrierte Polyphenyle; auch hier ist p-Terphenyl das Hauptprodukt.

Aufarbeitung der Säuren (Beispiel Versuch Nr. 19): Wie zuletzt bei Versuch Nr. 17 beschrieben, trennt man das durch Ansäuern mit 2n Schwefelsäure erhaltene Säurerohprodukt in eine wasserlösliche (SI) und eine schwer- bzw. unlösliche Fraktion (6,o g; SII). Durch Ätherextraktion im Ku-St. werden die Säuren SI aus der wäßrigen Phase abgetrennt und wie üblich mit Diazomethan verestert.

Esterdestillation:

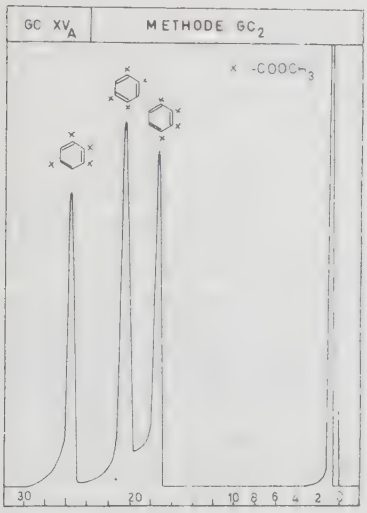
1)	$Kp._{14}$ 12o°C	o,1 g gelbe Flüssigkeit
2)	$Kp._{14}$ 13o - 165°C	3,8 g gelbes Öl, das in der Vorlage allmählich erstarrt
3)	$Kp._{o,o5}$ 115°C	1,7 g gelbes Öl
4)	$Kp._{o,o2}$ 16o - 19o°C	o,6 g gelb, zähflüssig
5)	$Kp._{o,o2}$ 195 - 225°C	2,3 g gelbbraun, hochviskos
	Destillationsrückstand:	1,7 g braunschwarz, teerartig

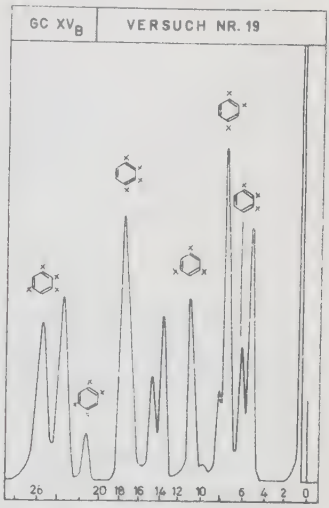
Destillat 1) wird gaschromatographisch untersucht (vgl. GC XII_A und XII_B, S. 78 und 1o3). Nachgewiesen werden: Benzoesäuremethylester und mehrere Hydroverbindungen (R_t: 3 - 8 Min.), o-Phthalsäuredimethylester und zwei teilhydrierte Komponenten (R_t: 12 - 18 Min.), sowie kleine Mengen Isophthalsäuredimethylester mit teilhydrierten Anteilen (R_t: 2o - 27 Min.).

Aus Destillat 2) gewinnt man durch Sublimation bei 8o°C und 12 Torr 2,4 g (o,o123 Mol; 12,3 %) Isophthalsäuredimethylester mit teilhydrierten Bestandteilen; Fp. 6o - 65°C. Der Sublimationsrückstand wird in einer Mikroapparatur destilliert; bei 16o°C und 14 Torr erhält man 1,1 g einer schwach gelben Flüssigkeit. Die AG-Bestimmung liefert einen mittleren Wert von 97,9; das AG für einen Benzoldicarbonsäuredimethylester beträgt 97,1. Chromatographisch (Methoden GC_2 und DC_1) wird o-Phthalsäure als Hauptkomponente nachgewiesen; die positive Permanganatprobe deutet auch auf die Gegenwart teilhydrierter Anteile. Ausbeute: 5,7 %.

Destillat 3) enthält die Methylester der Benzoltricarbonsäuren; Trimellithsäure ist das Hauptprodukt (o,oo77 Mol; 7,7 %). Die Untersuchung erfolgt wie bei Destillat 4) nach GC_2 (vgl. unten).

Destillat 4) enthält zusätzlich die Benzoltetracarbonsäuren: GC XV_B:





Erläuterungen zu GC XV_A und XV_B:

Methode: GC_2 (Seite 54);
Säule: 2 m Apiezon L auf Glasperlen (1 °/oo)
Temperatur: 18o°C (Säule)
26o°C (E-Block)
Strömung: 15 ml/Min.;

GC XV_A: o,2 µl Vergl.-Gemisch (1o %ige benzol. Lsg.); E 3oo.
GC XV_B: 1,o µl Destillat 4) (in Benzol; E 1oo)

Häufigste Benzoltetracarbonsäure ist die Prehnitsäure; neben den aromatischen Estern erkennt man in GC XV_B auch eine ganze Reihe teilhydrierter Verbindungen.

o,239 g Ester aus Destillat 5) werden mit 15 ml einer o,5 n alkoholischen Kalilauge (Faktor: o,832) unter Ausschluß von Kohlendioxid verseift. Den Laugenüberschuß titriert man mit o,5n Salzsäure gegen Phenolphthalein zurück:

Verbrauch o,5n HCl: 7,62 ml; Verbrauch o,5n KOH: 4,86 ml

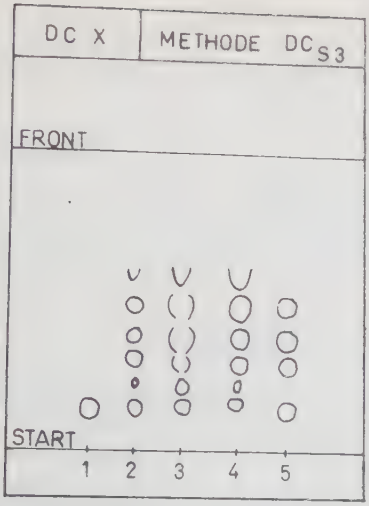
Äquivalentgewicht: $\frac{56,1o4 \cdot o,239}{o,o28o5 \cdot 4,86} = 98,3.$

Wegen des hohen Siedepunkts kann kein Benzoldicarbonsäuredimethylester (ÄG: 97,1) vorliegen. Wie bei Versuch Nr. 17, Destillat 5) (Seite 1o3) wird angenommen, daß Diphenyltetracarbonsäuremethylester vorhanden sind. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung gibt DC VII, Nr.1o wieder: man erkennt geringe Mengen Benzoltetracarbonsäuren ($1o_4$, $1o_5$ und $1o_6$); das Hauptprodukt bilden zwei Säuren mit wesentlich größeren R_F-Werten ($1o_1$ und $1o_2$). Seite 1o5. Interessant ist, daß eine Säure mit dem gleichen R_F-Wert wie ($1o_2$) auch in Destillat 5) bei Versuch Nr.17 enthalten ist (DC VII, Nr.7_1)

Die Säuren aus dem Destillationsrückstand werden nach der Esterverseifung durch Ätherextraktion im Ku-St. isoliert. Man entfernt die teilhydrierten Säureanteile durch Permanganatoxidation in der Kälte (RT) und erhält durch erneute Ätherextraktion der angesäuerten Oxidationslösung die aromatischen Carbonsäuren. Im DC VII Nr.9 erscheinen u.a. 2 Säuren mit kleineren R_F-Werten als die Benzoltetracarbonsauren, möglicherweise Benzolpentacarbonsäure und Mellithsäure.

Nachweis der Mellithsäure durch die Euchronreaktion:[94] Man erhitzt die Ammoniumsalze der Säuren aus SI-Dest.-Rückstand kurze Zeit auf 15o - 16o°C und nimmt nach dem Erkalten in etwa 1o ml Wasser auf. Bei der Zugabe von Zinkstaub bildet sich ein unlöslicher blauer Körper, sog. "Euchron". Mit konz. Ammoniak und Kalilauge erhält man daraus eine purpurrot gefärbte Lösung.In charakteristischer Weise verschwindet die Farbe beim Schütteln an der Luft, erscheint jedoch beim Stehen nach kurzer Zeit wieder.

Eine positive Euchronreaktion zeigen auch die Säuren aus dem Destillationsrückstand in Versuch Nr. 17. DC A zeigt den dünnschichtchromatographischen Nachweis der Mellithsäure (vergl. dazu S. 53):



Erläuterungen zu DC X:

1) Mellithsäure

2) Versuch Nr. 17, Destillationsrückstand;

3) wie 2), doppelte Menge;

4) Versuch Nr. 19, Destillationsrückstand (SI);

5) Pyromellitnsäure, Mellophansäure, Prehnitsäure, Mellithsäure.

Fraktion SII: Man verestert die Säuren wie üblich mit ätherischer Diazomethanlösung in Gegenwart von wenig Methanol. Das entstandene Estergemisch wird nach dem Entfernen des Lösungsmittels fraktioniert sublimiert:

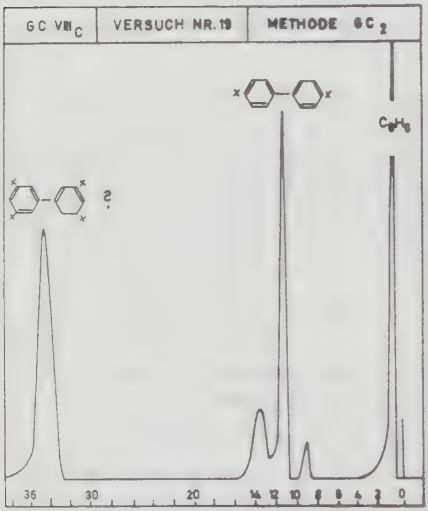
1) Subl.-Punkt $_{12}$	8o°C	3,6 g farblose Kristalle; Fp. 55 - 66°C; (Isophthalsäuredimethylester).
2) " " $_{12}$	9o - 1oo°C	o,4 g farblose Kristalle, Fp. 115 - 12o°C;
3) " " $_{12}$	16o - 18o°C	o,5 g farblose Kristalle
Subl.-Rückstand:		o,8 g braun, hochviskos

Sublimat 1) wird in 2o ml heißem Methanol gelöst; beim Abkühlen scheiden sich 1,5 g Kristalle ab, die bei 12o - 125°C schmelzen. Man saugt ab und kristallisiert noch zweimal aus Methanol um: o,9 g Ester, Fp. 125 - 127°C. Im IR-Spektrum sind alle Banden des Terephthalsäuredimethylesters und des 2,5-Dihydroterephthalsäuredimethylesters vorhanden. (Ausbeute: ~ 5 %).
Die beiden letzten Mutterlaugen werden vereinigt, das Methanol entfernt und der feste Rückstand nochmals im Wasserstrahlvakuum sublimiert. Unterhalb 9o°C ist der größte Teil flüchtig, hauptsächlich

Isophthalsäuredimethylester.
Etwa o,1 g sublimiert bei 16o°C; Fp. 158 - 165°C. Diese Fraktion wird mit Sublimat 3) weiter aufgearbeitet.

Sublimat 2) schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 128 - 136°C. Gaschromatographisch (Methode GC_2) lassen sich Terephthalsäuredimethylester und die entsprechende 2,5-Dihydroverbindung als Hauptbestandteile nachweisen. Ausbeute: o,2 g (o,oo2 Mol, 2 Mol%).

GC $VIII_C$ zeigt die Zusammensetzung von Sublimat 3):



Chromatographierbedingungen wie bei GC $VIII_A$ (Seite 8o).

Durch fraktionierte Kristallisation (Methanol) kann daraus der Diphenyldicarbonsäuredimethylester-4,4' (zusammen mit den beiden teilhydrierten Komponenten bei 9 und 14 Min.) als die am schwersten lösliche Verbindung abgetrennt werden.

Ausbeute: o,25 g (o,oo1 Mol, 2 %), Fp. 2o2 - 2o6°C.

Beim Einengen der Mutterlauge erscheinen o,3 g sehr feine Nadeln; Fp. 176 - 181°C (zweimal aus Methanol).

C,H-Bestimmung:

Einwaage:	4,526 mg;	gef.:	1o,2o5 mg CO_2;	2,2o5 mg H_2O;
gef.:	61,57 % C	5,45 % H		
ber.:	61,85 % C	5,19 % H	für $C_{2o}H_{2o}O_8$	(MG 388,37).

Die ermittelten Analysenwerte entsprechen einem Dihydrodiphenyltetracarbonsauretetramethylester. Ein Benzoldicarbonsäuredimethylester

($C_{10}H_{10}O_4$), dem die gleichen Analysenwerte zukommen, kann auf Grund des gefundenen Schmelzpunkts ausgeschlossen werden (von den drei Isomeren besitzt Dimethylterephthalat mit 140°C den höchsten Schmelzpunkt).

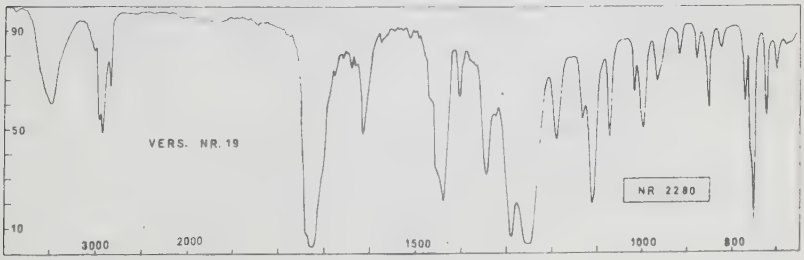
In GC $VIII_C$, das die Zusammensetzung des Rohprodukts aus Sublimat 3) wiedergibt, erscheint dieser Ester bei 34,8 Minuten. (Im GC der Analysensubstanz ist der Diphenyldicarbonsäuredimethylester bei 11,8 Min. nicht mehr vorhanden!).

Die Zuordnung des Substitutionstyps ist wegen der großen Zahl möglicher Isomerer außerordentlich schwierig; theoretisch sind 33 isomere Diphenyltetracarbonsäuren denkbar, etwa die Hälfte davon ist in der Literatur beschrieben.

Im vorliegenden Fall kann man jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß die Bildung durch Dimerisierung der Isophthalsäure erfolgt ist, d.h. daß jeder der beiden Phenylreste zwei Carboxylgruppen trägt. Setzt man außerdem voraus daß intramolekular keine Carboxylgruppenverschiebungen stattgefunden haben, die 1,3-Stellung der Substituenten zueinander also gewahrt bleibt, dann verringert sich die Zahl der möglichen Isomeren auf sechs.

Da jedoch nicht die aromatische Säure sondern eine Dihydroverbindung (mit zusätzlichen Isomeriemöglichkeiten) gefunden wird, ist dieser Vorteil für die Identifikation nur von geringem Wert.

Das IR-Spektrum des Esters (Aufnahme Nr. 2280) rechtfertigt die Annahme eines teilhydrierten Diphenyltetracarbonsäuretetramethylesters-3,5,3',5'. Für die entsprechende aromatische Verbindung wird in der Literatur ein Schmelzpunkt von 209°C genannt; $Fp._{gef.}$ 176 - 181°C.



Diskussion des IR-Spektrums Nr. 228o:

3o3o cm^{-1}	aromat. C-H-Valenzschwingung
296o "	aliphat. " " , CH_3-Gruppe (Ester)
293o "	" " " , CH_2-Gruppe
284o "	
1675 "	C=C-Valenzschwingung, nicht konjugiert
1612 "	aromat. C=C-Valenzschwingungen; etwas nach höheren
151o "	Wellenzahlen verschoben (1,3,5-Trisubstitution)
852 "	C-H-Waggingschwingungen, charakteristisch für
7oo "	symmetr. Trisubstitution (Lit.-Bereich:[95]
	865 - 81o cm^{-1} und 73o - 665 cm^{-1}).
75o "	C-H-Waggingschwingungen, die bei p-Substitution
723 "	fehlen.

Die chromatographische Untersuchung der durch Verseifung des Esters erhaltenen Säure ist in DC VI Nr. 6 wiedergegeben (Seite 79). Erwartungsgemäß ist der R_F-Wert dieser Säure mit dem der Isophthalsäure vergleichbar. (Methode DC_{S1}).

In DC VII Nr. 11 (Methode DC_{S2}) sind die Säuren des Sublimationsrückstands aus Fraktion SII aufgetragen. Die Säure (11_1) entspricht dem oben beschriebenen Tetramethylester; sie ist auch in Destillat 5) und im Destillationsrückstand der Säurefraktion SI enthalten: DC VII Nr. 9_1 und $1o_1$.
Die Flecken (9_2), ($1o_3$) und (11_2) in DC VII entsprechen ebenfalls einer bestimmten Säure. Sie kann auf Grund ihres chromatographischen Verhaltens nicht in die Reihe der Benzolpolycarbonsäuren eingeordnet werden; möglicherweise handelt es sich um eine weitere Diphenyltetracarbonsäure.

Literaturverzeichnis

1) V.v.Richter; Ber.dtsch.chem.Ges. 6, 876 (1873)

2) W.Wislicenus und H.Conrad; Ber.dtsch.chem.Ges. 6, 1395 (1873)

3) H.Schrader und H.Wolter; Gesammelte Abh.Kenntn.Kohle 6, 79 (1921)

4) B.Raecke; Angew. Chem. 7o, 1 (1958)

5) B.Blaser, H.Schirp und B.Raecke; Dtsch.Bundes-Pat. 1o263oo (1958)
C.A. 55, 4441b (1961)

6) B.Raecke; Angew. Chem. 76, 892 (1964)

7) W.Schenk; Dtsch.Bundes-Pat. 1o14982 (1958), C.A. 53, 16163h (1959)

8) W.Stein, H.Schirp und H.Schütt; Dtsch.Bundes-Pat. 1o64o48 (196o)
C.A. 55, 13452e (1961)

9) W.D. Gradel; Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg (1964)

1o) P.W. Sherwood; Chem. Rdsch. (Solothurn) 18, 476 (196o)

11) E.D.Hughes und C.K.Ingold; J.chem.Soc. (London) 244 (1935)
Trans. Faraday Soc. 34, 185 (1938)

12) H.Schenkel und M.Schenkel-Rudin; Helv.chim.Acta 31, 514 (1948)

13) Literaturübersichten:
B.R. Brown; Quart.Rev. (Chem.Soc., London) 5, 131 (1951)
V.Franzen; Reaktionsmechanismen S. 154 (1958)
E.S.Gould; Mechanismus und Struktur in der org.Chemie S. 4o9 (1962)
E.Müller; Neuere Anschauungen der org. Chemie S. 267 f (1957)
G. Köbrich; Angew. Chem. 74, 464 (1962)

14) F.H. Verhoek; J.Amer.chem.Soc. 56, 571 (1934)

15) H.Krauch und W.Kunz; Namenreaktionen in der org. Chemie S.27o (1961)

16) H.Hofer und M.Moest; Liebigs Ann.Chem. 323, 284 (19o2)

17) J.A. Waters; J.org.Chem. 29, 428 (1964)

18) W.J. Koehl jr.; J.Amer.chem.Soc. 86, 4687 (1964)

19) H.Krauch und W.Kunz; Namenreaktionen in der org. Chemie S.243 (1961)

2o) J.K. Kochi; J.Amer.chem.Soc. 87, 1812 (1965)

2oa) Übersicht bei: E.S.Gould; Mechanismus und Struktur in der org. Chemie S. 868 (1962)

21) A.E.Mitscherlich; Ann.Chem. 9, 43 (1834)

22) R.Toyoda; Bull.Inst.chem.Res. (Koyoto Univ.) 22, 37 (1950)
E.S.Gould; Mechanismus und Struktur in der org.Chemie S.409 (1962)
23) W.Moser; Helv.chim.Acta 14, 971 (1931)
23a) H.Schütt und W.Stein; Dtsch.Bundes-Pat. 1030825 (1958)
C.A. 54, 19721a (1960)
24) A.E.Martel und M.Calvin; Chemie der Metallchelatverbindungen
S. 173 (1958)
25) B.Raecke; Dtsch.Bundes-Pat. 951566 (1956), C.A. 53, 3155i (1959)
26) O.Riedel und H.Kienitz; Angew.Chem. 72, 738 (1960)
27) J.Ratuský und F.Sorm; Chem.Listy 52,2328(1958), C.A.53,10116b(1959)
Chem.and Ind. 294 (1958)
28) Y.Ogata und Mit.; J.Amer.chem.Soc. 79, 6005 (1957)
J.org.Chem. 25,2082 (1960); 27, 3373 (1962)
Bl.chem.Soc. (Japan) 37, 1648 (1964), vgl. dazu
Fortschrittsberichte 51, 77 (1965)
29) M.Michhailov und V.Ivanov; Abstr.Bulgar..Sci.Lit. 6, 189 (1963)
C.A. 62, 9053a (1965)
30) J.Nelles und R.Streicher; Z.Chem. 3, 188 (1963)
31) S.E.Hunt und J.I.Jones; J.chem.Soc. (London) 3152 (1958)
A.S.Lindsey und Mit.; Chem.and Ind. 659 (1958)
32) E.Müller; Neuere Anschauungen der org. Chemie S.379 (1957)
33) M.Terashi, T.Hasegawa, T.Kasahara und S.Kikuchi; J.Soc.org.
synth.Chem. (Japan) 20, 40 (1962) (Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi)
34) Gmelin: Handbuch der anorgan. Chemie, Bd.21 (Natrium) S.159 (1928)
35) C.A.Rojahn und J.Schulten; Ber.dtsch.chem.Ges. 59, 499 (1926)
36) Y.Ogata; Kaga ku To Kogyo 11, 148 (1958)
37) M.M.Stinson; J.chem.Phys. 22, 1942 (1954), C.A. 49, 1430b (1955)
37a) H.Schenkel und A.Klein; Helv.chim.Acta 28, 1211 (1945)
38) J.H.S.Green, W.Nynaston und A.S.Lindsey; Spectrochim.Acta 17,486
(1961), C.A. 55, 19481c (1961)
39) Handbook of Chem.and Phys. S.3393 (1960)
40) L.Pauling; Die Natur der chem. Bindung S.89 (1962)
41) H.Hock und H.Kropf; Angew.Chem. 69, 315 (1957)
42) Houben-Weyl; Sauerstoffverbindungen III, Bd.VIII S.369 (1952)
43) M.Schlosser; Angew.Chem. 76, 138 und 258 (1964)

44) R.Paul und S.Tchelitcheff; C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 239,1222(1954)
vergl. M.Schlosser; Angew.Chem. 76, 133 (1964)
45) W.Schlenk und E.Bergmann; Liebigs Ann.Chem. 463,19 (1928)
46) H.H.Schlubach; Ber.dtsch.chem.Ges. 52, 1910 (1919)
47) A.A.Morton und F.Fallwell; J.Amer.chem.Soc. 59, 2387 (1937)
48) E.Hückel; Z.f.Elektrochemie 43, 827 (1937)
49) N.D.Scott, J.F.Walker und V.L.Hansley; J.Amer.chem.Soc. 58, 2442 (1936)
50) J. Smid; J.Amer.chem.Soc. 87, 655 (1965)
51) A.G.Brook, H.L.Cohen und G.F.Wright; J.org.Chem. 18, 447 (1953)
52) G.Wittig und A.Rückert; Liebigs Ann.Chem. 566, 102 (1950)
53) G.Wittig und W.Stilz; Liebigs Ann.Chem. 598, 85 (1956)
54) A.Stock und C.Somieski; Ber.dtsch.chem.Ges. 54, 524 (1921)
55) K.Clusius und H. Mollet; Helv.chim.Acta 34, 363 (1956)
56) J.Hine; Reaktivität und Mechanismus in der org.Chemie, Thieme-Verlag Stuttgart 1960 S. 227
57) H.Abeljanz; Ber.dtsch.chem.Ges. 5,1027 (1872); 9, 10 (1876)
H.Gilman und R.H.Kirby; J.Amer.chem.Soc. 58, 2074 (1936)
A.A.Morton und E.J.Lanpher; J.org.Chem. 23, 1640 (1958),Übersicht
58) H.F.Ebel; Tetrahedron 21, 699 (1965)
59) C.A.Rojahn und J.Schulten; Ber.dtsch.chem.Ges. 59, 499 (1926)
60) H.Gilman und P.R.van Ess; J.Amer.chem.Soc. 55, 1258 (1933)
61) B.Raecke und H.Schirp; Dtsch.Bundes-Pat 1004602 (1957)
C.A. 53, 19981 (1959).
62) N.L.Bauld; J.Amer.chem.Soc. 86, 3894 (1964)
63) K.W.Bowers und F.P.Greene; J.Amer.chem.Soc. 85, 2331 (1963)
64) N.L.Bauld und D.Banks; J.Amer.chem.Soc. 87, 128 (1965)
65)B.J.Mc Clelland; Chem.Rev. 64, 301 (1964), Übersichtsreferat
66) W.D.Closson; Tetrahedron Letters 19, 1349 (1965)
67) R.M.Miller, H.V.Knorr und H.J.Eichel; J.org.Chem. 27, 2646 (1962)
68) F.A.Henglein und H.Sontheimer; Z.anorg.allg.Chem. 267, 181 (1952)
69) M.Aubor und J. Hart; J.Amer.chem.Soc. 86, 5633 (1964)
70) N.V.Sidgwick und J.K.Ewbank; J.chem.Soc. (London)
71) D.T.Hurd; An Introduction tothe Chemistry of the Hydrides, New-York-London 1952 S. 25
Gmelin; Handbuch der anorg.Chemie Erg.-Bd. 20 (Li) S.208 (1960)

72) W.Treibs; Gesammelte Abh.Kenntn.Kohle 5, 603 (1922)
F.González-Sánchez; Combustibles (Zaragoza) 16, 21 (1956)
Z.Kh.Abidova und G.Khodzhaev; Doklady Akad.Uzbek.S.S.R. 7, 28 (1959); C.A. 54, 11860 (1960)
73) E.Knappe und D.Peteri; Z.analyt.Chem. 188, 184 und 352 (1962)
" " " 190, 380 (1962)
74) E.Knappe und J.Rohdewald; Z.analyt.Chem. 210, 185 (1965)
75) Chromatographie unter besonderer Berücksichtigung der Papierchromatographie; E. Merck AG, Darmstadt (2. Aufl.)
76) H.F.Linskens; Papierchromatographie in der Botanik S.86 f (1955)
77) E. Stahl; Dünnschichtchromatographie S. 378 (1962)
78) J.Zulaica und G.Guiochon; Bull.Soc.chim.de France 1, 1242 (1963)
79) L.F.Fieser und M.A.Peters; J.Amer.chem.Soc. 54, 4347 (1932)
80) B. Raecke und H. Schirp; Dtsch.Bundes-Pat. 953071 (1956)
C.A. 53, 2165h (1959)
81) E.Storn, O.H.Wheeler und I.Levner; J.Amer.chem.Soc. 77, 4571(1955); 78, 64 (1956)
82) O. Aschan; Liebigs Ann.Chem. 271, 284 (1892)
83) H.Plieninger und G.Ege; Angew.Chem. 70, 505 (1958)
84) S.L.Emerman und J.Meinwald; J.org.Chem. 21, 375 (1956)
85) K.Alder und K.H.Bachendorf; Ber.dtsch.chem.Ges. 71, 2199 (1938)
86) Houben-Weyl; Allgemeine chemische Methoden Bd. 4 (Teil 2) S.165; Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart (1955)
87) A.v.Baeyer; Liebigs Ann.Chem. 258, 160 (1890)
88) G.O. Müller; Praktikum der quantitativen chemischen Analyse (3. Aufl.) S.290, S.Hirzel-Verlag Leipzig (1954)
89) K.Alder und J.Haydn; Liebigs Ann.Chem. 570, 208 (1950)
90) B.Rassow; Liebigs Ann.Chem. 282, 144 (1894)
91) Houben-Weyl; Analytische Methoden S.514 (1953)
92) H.Gilman und T.Schulze; J.Amer.chem.Soc. 47, 2002 (1925)
93) R.C.Doss und P.W.Salomon; J.org.Chem. 29,1567 (1964)
94) Beilstein; Handbuch der organ.Chemie Bd.25 (1.Erg.) S.598 (1936)
95) L.J.Bellamy; Ultrarot-Spektrum und chem.Konstitution S. 50 f, Steinkopff-Verlag, Darmstadt (1955)

96) W.Muench, L.Notabartolo, G.Selvestri und V.Ruoti; US.-Pat. 2948762 (1960), C.A. 55, 18187f (1961)

97) A.J.Birch und D.Nasipuri; Tetrahedron 6, 148 (1959)

98) A.Streitwieser und S.Suzuki; Tetrahedron 16, 153 (1961)

99) F.C.Adam und S.D.Weissmann; J.Amer.chem.Soc. 80, 1518 (1958)

100) D.Lazdius und M.Korphus; J.Amer.chem.Soc. 87, 920 (1965)

101) D.E.Paul, D.Lipkins und S.J.Weissmann; J.Amer.chem.Soc. 78, 119 (1956)

102) E.S.Gould; Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie S. 249 und 281 (1962)

103) K.Ziegler und O.Schäfer; Liebigs Ann.Chem. 479, 150 (1930)

104) H.W. Wanzlick; Angew.Chem. 74, 134 (1962)

105) V.Meyer; Liebigs Ann.Chem. 156, 273 (1870)

106) H.Kröper, F.Wirth und O.Huchler; Angew.Chem. 72, 867 (1960)

107) D.W.Ovenallund D.H.Whiffen; Molecular Physics 4, 135 (1961) C.A. 56, 3041h (1962)
G.W.Chantry und D.H.Whiffen; Molecular Physics 5, 189 (1962) C.A. 57, 1753h (1962)

108) C.B.Wooster und J.F.Ryan; J.Amer.chem.Soc. 56, 1133 (1934)

109) D.Bryce-Smith; J.chem.Soc. (London) 1712 (1955)

110) K. Schubert; Dissertation Halle (1950)

L e b e n s l a u f

Ich, Claus Burkhardt, wurde als zweites von drei Kindern des kaufmann. Angestellten Ernst Burkhardt und dessen Ehefrau Martha, geb. Schwaderer, am 31. Juli 1934 in Stuttgart geboren.
Im Jahre 1940 übersiedelten wir nach Bamberg. Dort besuchte ich von 1941 bis 1946 die Volksschule und von 1946 bis 1954 die Oberrealschule. Nach der Reifeprüfung begann ich im November 1954 das Studium der Chemie an der Phil.-Theol.-Hochschule Bamberg. Im Sommersemester 1956 setzte ich mein Studium an der Universität Erlangen fort. Hier legte ich im Sommersemester 1958 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im Sommersemester 1961 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. Unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Hesse fertigte ich von September 1961 bis Februar 1963 meine Diplomarbeit an. Seit März 1963 befaßte ich mich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Hesse mit der Durchführung dieser Arbeit. Von der Stiftung Volkswagenwerk wurde mir dazu ein Promotionsstipendium gewährt.

Infolge einer schweren Erkrankung an Lungentuberkulose mußte ich mein Studium in den Jahren 1955/56 und zuletzt 1959/60 für längere Zeit unterbrechen.
Seit April 1963 bin ich verheiratet.

Offset-Fotodruck
- W. Hogl, Erlangen, Brüxer Straße 9, (Nähe Röthelheimbad) Telefon 15336 -

Offset-Fotodruck
– W. Hogl, Erlangen, Brüxer Straße 9, (Nähe Rötheinheimbad) Telefon 15336 –